

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Jacqueline BOYER

Licenciée ès-sciences — Ingénieur Chimiste I.C.M.

Attachée de Recherches au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

Transpositions de cétones dans la série du fluorène
Contribution à l'étude de la transposition pinacolique
d'hydroxy-9 fluorényl-9 carbinols

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la faculté

Soutenues le 1962 devant la Commission d'examen

M. MOUSSERON, Professeur

Président

M^{lle} CAUQUIL, Professeur

M. BOUHET, Professeur

} *Examineurs*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{lle} Jacqueline BOYER

Licenciée ès-sciences — Ingénieur Chimiste I.C.M.

Attachée de Recherches au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

Transpositions de cétones dans la série du fluorène
Contribution à l'étude de la transposition pinacolique
d'hydroxy-9 fluorényl-9 carbinols

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la faculté

Soutenues le

devant la Commission d'examen

M. MOUSSERON, Professeur

Président

M^{lle} CAUQUIL, Professeur

M. BOUHET, Professeur

} *Examineurs*



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

DOYEN

B. CHARLES Mathématiques pures

ASSESSEUR

R. JOUTY Physique

DOYEN HONORAIRE

P. MATHIAS Zoologie et Biologie Générale

PROFESSEURS HONORAIRES

R. JACQUES	E. TURRIERE
M. CASTERAS	J. SOULA
E. CARRIERE	G. DENIZOT

PROFESSEURS TITULAIRES

M. MOUSERON	Chimie
L. EMBERGER	Botanique
C. BOUHET	Physique
P. MATHIAS	Zoologie et Biologie générale
P. CHATELAIN	Minéralogie et cristallographie
Mlle O. TUZET	Zoologie et Biologie générale
Mlle G. CAUQUIL	Chimie
J. GRANIER	Physique
J. SALVINIEN	Chimie-physique
G. COUCHET	Mécanique supérieure
Mlle A. M. VERGNOUX	Physique
P. SILBER	Chimie Minérale
J. AVIAS	Géologie
P. VIELES	Chimie
J. RABINOVITCH	Physique
E. KAHANE	Chimie biologique
J. J. MOREAU	Mécanique rationnelle
J. MOTTE	Botanique
C. CHALIN	Physique
I. ASSENMACHER	Physiologie Animale.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme J. CHARLES	Mathématiques
R. JACQUIER	Chimie
Mlle DE POUQUES	Botanique
R. LAFONT	Physique
P. MURAUOUR	Géophysique appliquée

MAITRES DE CONFERENCES

J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
L. EUZET	Zoologie
C. ROUMIEU	Mathématiques
J. PERRETTI	Physique
M. MATTAUER	Géologie
P. CAILLON	Physique
J. REMY	Géologie
G. TOURNE	Chimie minérale
H. ANDRILLAT	Astronomie
Mme VERNET-CORNUBERT	Biologie animale
A. BONNET	Botanique
P. DEMANGEON	Géologie
E. GROUBERT	Physique
H. CHRISTOL	Chimie
Mme LAFON	Mathématiques
J. ROUZAUD	Chimie
Mme COLSON-GUASTALLA	Biologie Physico-chimique
J. P. LAFON	Mathématiques
A. STEINER	Psycho-physiologie
G. LAMATY	Chimie
C. DELOUPY	Physique
L. GRAMBAST	Botanique

CHARGE D'ENSEIGNEMENT

M. LEFRANC	Mathématiques	A. MARTINEAU	Mathématiques
------------	---------------	--------------	---------------

SECRETAIRE PRINCIPAL

E. SLAU

A MES PARENTS

En témoignage de reconnaissance
et de profonde affection

A TOUS LES MIENS

A MON MAITRE

Mademoiselle le Professeur CAUQUIL
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

A Monsieur le Professeur MOUSSERON

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier
Membre correspondant de l'Académie des Sciences

A Monsieur le Professeur BOUHET

Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

A Monsieur le Professeur ROUZAUD

Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Montpellier.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553810_0075

Cette thèse a été réalisée dans le laboratoire de Mademoiselle le Professeur CAUQUIL qui a bien voulu m'accepter au nombre de ses élèves. Je suis profondément reconnaissante à mon Maître de l'intérêt constant qu'elle a manifesté à mon travail, de ses encouragements et de la bienveillance qu'elle m'a constamment témoignée. Je la remercie très sincèrement pour tous les moyens de travail qu'elle a mis à ma disposition et suis heureuse de pouvoir lui exprimer ici mon attachement ainsi que ma respectueuse gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur MOUSSERON qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse après avoir accepté d'être mon parrain au Centre National de la Recherche Scientifique. Je lui suis reconnaissante de l'accueil plein de sollicitude qu'il m'a toujours réservé.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur BOUHET pour avoir bien voulu accepter de siéger à ce jury.

Monsieur ROUZAUD, Maître de Conférences m'a proposé ce sujet de travail et en a assumé la direction tant au point de vue théorique que pratique. Il en a suivi l'élaboration étape par étape me faisant à tout moment largement profiter de toutes ses connaissances. Son esprit méthodique et sa rigueur scientifique resteront toujours pour moi un exemple. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes sentiments de profonde gratitude.

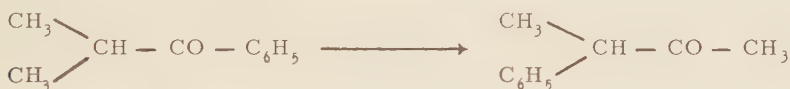
Je remercie aussi Monsieur le Professeur CASADEVALL de l'attention qu'il a porté à mon travail et de ses fructueuses suggestions.

Mes camarades de laboratoire ont rendu mon travail agréable par leur sympathie et l'ont souvent facilité par leur aide amicale. Qu'ils soient assurés de mon amitié sincère.

Ma reconnaissance va enfin au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a donné les moyens matériels de réaliser cette thèse.

INTRODUCTION

La possibilité de transposition d'une cétone en une autre cétone a été signalée pour la première fois par Favorsky (1) à propos de la phényl isopropyl cétone : par action du chlorure de zinc à température élevée, cette cétone s'isomérise en phényl-3 butanone-2.



Un certain nombre de publications ont montré depuis que ce type de transposition, qui fait apparaître une double migration entre les radicaux situés de part et d'autre de la fonction cétone, présentait un certain caractère de généralité. Ces transpositions sont toutes acido-catalysées et concernent, en général, des cétones linéaires comportant en α du carbonyle, un atome tertiaire ou quaternaire. La transposition de la tétraméthyl-2, 2, 4, 4 pentanone-3 en tétraméthyl-3, 3, 4, 4 pentanone-2, qui a été particulièrement étudiée (2 à 5), peut être considérée comme le type même de ces transpositions.



Cauquil et Rouzaud ont montré que de telles transpositions se produisaient aussi en série alicyclique et qu'elles pouvaient mettre en évidence :

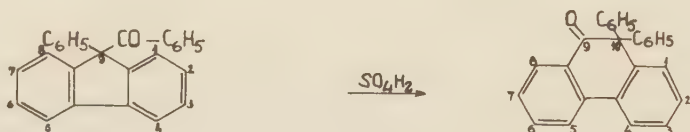
- soit un échange de radicaux comme dans les exemples précédents. Ainsi la méthyl-1 cyclohexyl phényl cétone conduit à la phényl-1 cyclohexylméthylcétone (6) :



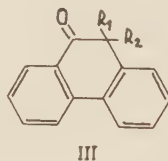
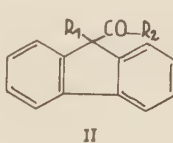
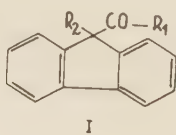
- soit une extension de cycle comme c'est le cas de l'isomérisation de la phényl-1 cyclopentyl phénylcétone en diphenyl-2,2 cyclohexanone (7).



Ce dernier type de transposition est à rapprocher de l'isomérisation du phényl-9 benzoyl-9 fluorène en diphenyl-10,10 phénanthrone signalée par Bergmann (9).



On pouvait se demander si cette transposition avec extension de cycle d'une cétone fluorénique en une cétone phénanthrénique était générale pour les dérivés carbonylés en C₉ du fluorène ou bien si, dans certains cas, une transposition par échanges de radicaux pouvait se produire. Nous nous sommes donc posés la question de savoir si une cétone fluorénique de type I se transposerait en la cétone isomère fluorénique de type II ou phénanthrénique de type III.

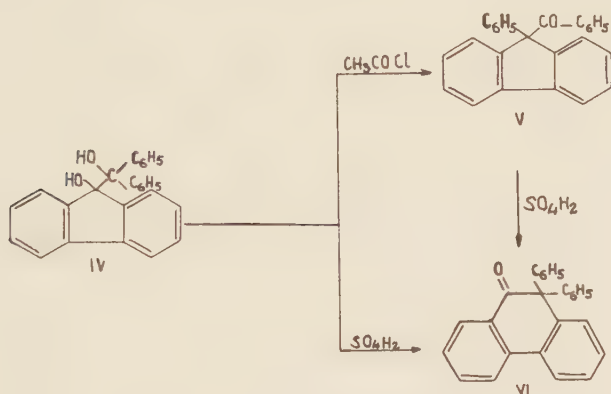


Cette étude fait l'objet de la première partie de notre travail. Nous nous sommes limités aux cas où R₁ et R₂ sont des groupements méthyle, éthyle, isopropyle ou phényle.

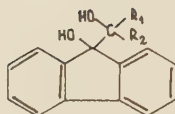
Nous avons donc été amenés à synthétiser les cétones de type I et II. L'identification des divers produits de transposition possibles, nécessitait aussi la connaissance des cétones isomères phénanthréniques de type III. Nous avons préparé un certain nombre d'entre elles et nous nous sommes attachés à mettre en évidence une propriété qui leur soit spécifique pour permettre la caractérisation de celles dont la synthèse serait trop laborieuse.

L'influence des transpositions de cétone en cétone sur le cours de la transposition pinacologique a été soulignée par différents auteurs (8). Bergman (9)

en particulier s'appuie sur le fait que le phényl-9 benzoyl-9 fluorène V se transpose en diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone VI sous l'action de l'acide sulfurique pour justifier la différence des résultats obtenus dans la transposition pinacolique de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphényl carbinol IV suivant l'agent acide utilisé : avec le chlorure d'acétyle, ce glycol conduit à la cétone fluorénique tandis que c'est la cétone phénanthrénique que l'on obtient avec l'acide sulfurique.



Si l'hypothèse de Bergmann était correcte tout se passerait comme si dans la transposition de ce glycol par l'acide sulfurique il se formait intermédiairement après arrachement de l'hydroxyle en C_9 , le phényl-9 benzoyl-9 fluorène qui se transposerait lui-même au fur et à mesure de sa formation en diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone. Cependant des considérations théoriques conduisaient à penser que c'était l'hydroxyle porté par le carbone gem-diphénylé qui devait s'arracher plus facilement dans la transposition pinacolique du glycol (10,11). Cette observation laissait donc prévoir l'obtention directe de la diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone sans intervention d'une transposition intermédiaire de cétone en cétone. Comme la supposition de Bergmann ne reposait, de plus, sur aucune comparaison des rendements en diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone obtenus d'une part à partir de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphényl carbinol et d'autre part à partir du phényl-9 benzoyl-9 fluorène, il nous a paru utile de reprendre dans une deuxième partie de notre travail l'étude comparative de la transposition pinacolique de ce glycol et de l'isomérisation de cette cétone. Cette étude mit en évidence l'influence importante du catalyseur acide utilisé sur le comportement du glycol. On pouvait se demander si une telle influence existerait aussi dans les glycols fluoréniques monoalcoylés et dialcoylés. Nous avons donc été amenés à synthétiser des glycols du type :



dans lesquels R_1 et R_2 peuvent être des groupements méthyles, éthyles ou phényles, et à étudier leur transposition pinacolique en présence de divers agents acides.

Nous avons adopté dans l'exposé de cette thèse le plan suivant :

PREMIERE PARTIE

TRANSPOSITION DE FLUORENYL-9 CETONES

Chapitre I

Synthèse des cétones fluoréniques.

Chapitre II

Synthèse et identification de phénanthrones gem-disubstituées.

Chapitre III

Transposition des cétones fluoréniques.

DEUXIEME PARTIE

TRANSPOSITION PINACOLIQUE D'HYDROXY-9 FLUORENYL-9 CARBINOLS

Chapitre I

Comparaison entre les comportements de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol et du phényl-9 benzoyl-9 fluorène vis à vis des acides de Lewis.

Chapitre II

Influence du catalyseur acide sur la transposition pinacolique d'hydroxy-9 fluorényl-9 alcoyl carbinols.

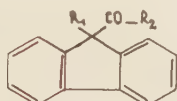
PREMIÈRE PARTIE

TRANSPOSITION DES FLUORENYL-9 CÉTONES

CHAPITRE I

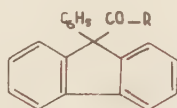
SYNTHÈSE DES CÉTONES FLUORÉNIQUES

Le mode de synthèse des cétones de formule générale :



dans laquelle R_1 et R_2 peuvent être des radicaux méthyle, éthyle, isopropyle et phényle identiques ou non, diffère suivant la nature de ces radicaux. Nous allons exposer successivement la préparation des phényl-9 fluorényl-9 alcoyl cétones puis celle des alcoyl-9 fluorényl-9 phényl cétones et enfin nous traiterons les synthèses des alcoyl-9 fluorényl-9 alcoyl cétones.

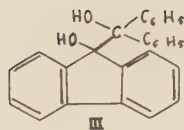
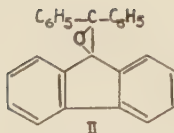
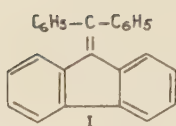
I - PHENYL-9 FLUORENYL-9 ALCOYL CETONES -



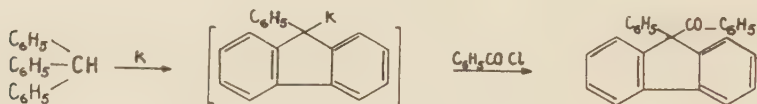
Seule parmi les cétones où R est un méthyle, un éthyle, un isopropyle ou un phényle, le phényl-9 benzoyl-9 fluorène était décrit dans la littérature.

Il a été obtenu par différentes méthodes :

- oxydation du benzhydrylidène fluorène (I) (12)
- action du chlorure d'acétyle sur l'époxyde (II) correspondant à ce carbure (13, 14)
- transposition pinacolique de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphenyl carbinol (III) au moyen du chlorure d'acétyle ou du chlorure de thionyle (8, 15).



Les deux premières méthodes donnent des rendements faibles en phényl-9 benzoyl-9 fluorène et toutes les trois admettent comme point de départ des composés qui ne sont pas eux-mêmes facilement obtenus. Aussi avons nous préféré utiliser une méthode antérieure à celles-ci et qui consiste à faire réagir le chlorure de benzoyle sur le phényl-9 fluorényl-9 potassium (16). Ce dérivé est obtenu en chauffant pendant une dizaine d'heures au moins, le triphénylméthane en présence de potassium aux environs de 300°.



Cette méthode elle aussi donne un faible rendement, 20 % environ d'après Werner (17), mais elle présente l'avantage d'être réalisable à partir d'un produit commercial. De plus, en faisant varier le chlorure d'acide elle permet un mode général de synthèse des autres cétones phényl-9 fluoréniques que nous désirions obtenir. C'est donc celle que nous avons retenue.

Nous avons tenté d'augmenter le rendement de cette opération par l'utilisation de solvants appropriés, mais cet espoir semble illusoire :

Un travail récent de Scherf et Brown (18) sur la métallation du fluorène montre que l'utilisation d'éthers comme solvants facilite beaucoup cette métallation. Or quand ces auteurs traitent le triphénylméthane par le potassium dans le diméthoxyéthane-1,2 pendant 10 heures à reflux, conditions qui, d'après leur étude, devraient être favorables à la formation du dérivé potassique du fluorène, ce n'est pas ce dérivé qu'ils obtiennent mais celui du triphénylméthane.

De notre côté nous avons pensé qu'un solvant à point d'ébullition élevé qui aurait pour simple effet d'homogénéiser le mélange réactionnel pourrait faciliter l'opération mais les résultats que nous avons obtenus dans la décaline (Eb : 193°) ont été décevants : il semble dans ces conditions que ce soit la benzopinacoline qui se forme.

Ces faits semblent prouver que le fluorényl-9 potassium ne se forme à partir du triphénylméthane qu'à température nettement plus élevée et nous avons donc renoncé à l'utilisation de solvants.

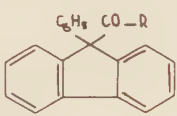
Nous avons cependant pu améliorer le rendement en phényl-9 benzoyl-9 fluorène en maintenant une agitation vigoureuse au début de l'opération afin de diviser le potassium et de faciliter sa réaction avec le triphénylméthane.

Une partie du triphénylméthane (30 % environ) reste inchangée et on constate toujours la formation de phényl-9 fluorène comme produit secondaire de la réaction malgré la présence d'un gros excès de chlorure de benzoyle.

Nous avons préparé les autres phényl-9 fluorényl-9 cétones d'une façon analogue en faisant réagir sur le fluorényl-9 potassium le chlorure d'acide correspondant au radical R désiré. Dans chaque cas la formation de phényl-9 fluorène qui n'est pas toujours facilement séparable par cristallisation fractionnée complique la purification des produits obtenus.

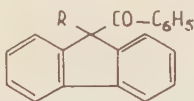
Les résultats de nos synthèses ainsi que les caractéristiques des composés obtenus sont consignés dans le tableau I.

Tableau I
Synthèse de phényl-9 fluorényl-9 cétones

Chlorure d'acide utilisé R-COCl				Oxime	
		F°	Rdt %	F°	Rdt %
R = C ₆ H ₅	R = C ₆ H ₅	172°	30	168°	20
CH ₃	CH ₃ *	130°	20	232°	85
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ *	146°	30	250°	80
HC < $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	HC < $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3^* \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	126°	8	-	-

Les cétones marquées d'un astérisque * sont celles qui n'étaient pas connues jusqu'à la publication de nos résultats. (29, 30).

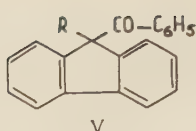
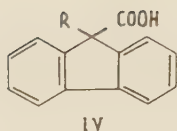
II - ALCOYL-9 FLUORENYL-9 PHENYL CETONES -



Nous avons préparé toutes les cétones de ce type dans lequel R peut être un méthyle, un éthyle ou un isopropyle.

A priori elles peuvent être obtenues par deux méthodes différentes :

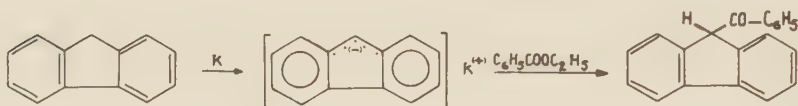
- action du phényl lithium sur l'acide alkoyl-9 fluorène carboxylique-9 (IV)
- alcoylation du benzoyl-9 fluorène (V)



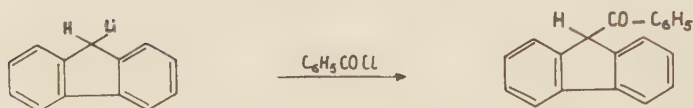
Cette deuxième méthode est plus intéressante car un même produit de départ permet la synthèse de toutes les cétones que nous nous sommes proposés d'obtenir. De plus, le benzoyl-9 fluorène, est plus facilement accessible que les acides alcoyl-9 fluorène carboxylique-9 (IV).

C'est donc cette méthode que nous avons adoptée. Il s'agissait tout d'abord de synthétiser le benzoyl-9 fluorène. Ce produit est connu depuis longtemps. Il a été préparé :

- soit d'après la méthode de Werner (19) par réaction du benzoate d'éthyle sur le fluorényl-9 sodium (19, 20) ou le fluorényl-9 potassium (20, 21),



- soit par action du chlorure de benzoyle sur le fluorényl-9 lithium.



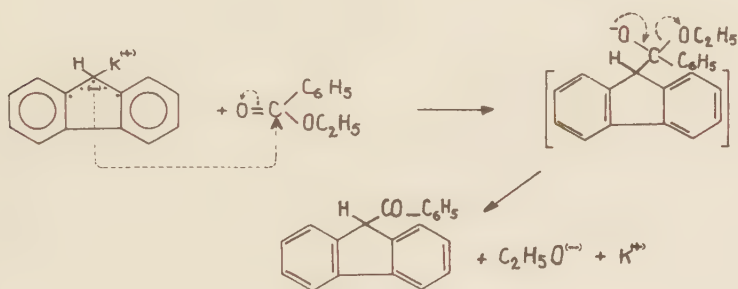
Ce mode de préparation a donné lieu à un certain nombre de discussions. Schlenk et Bergmann (22) obtenaient ainsi une substance F, 180° qu'ils considéraient comme un stéréoisomère du produit de Werner F, 138° (19). Mais Pfeiffer (23) et Kliegl (24), presque en même temps, reprenaient ce travail et démontraient qu'il s'agissait en réalité d'un dibenzoyl-fluorène. Cependant assez récemment Bergmann (25) utilise cette méthode et annonce obtenir le benzoyl-9 fluorène identique au composé de Werner avec un rendement de 50 %.

A cause de ce rendement moyen et du risque d'obtention d'une disubstitution nous préférons utiliser la première méthode que nous allons consi-

dérer un peu plus attentivement. Elle pose le problème de la formation d'un composé du potassium ou du sodium en C_9 du fluorène.

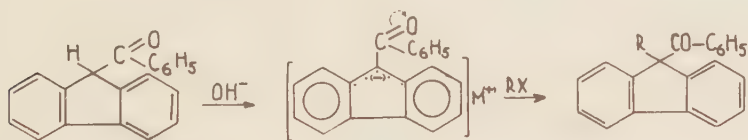
Greenhow (26) obtient plusieurs composés alcoylés du fluorène en préparant intermédiairement le fluorényl-9 sodium (*) mais Scherf (27) avec cette même méthode ne peut atteindre un bon rendement. De plus d'après l'étude déjà signalée de ce dernier auteur les dérivés potassiques du fluorène sont plus faciles à obtenir que les dérivés sodiques. C'est donc le potassium que nous avons utilisé.

On fait réagir à température modérée le potassium et le benzoate d'éthyle sur le fluorène. Il est probable qu'il se forme intermédiairement un fluorényl carbanion ce qui permet une attaque nucléophile du benzoate d'éthyle et son addition sur le noyau fluorénique. On pourrait schématiser le processus ainsi :



Nous obtenons le benzoyl-9 fluorène par cette méthode avec un rendement de 60 %. Scherf (33) ne parvient pas à un meilleur résultat en préparant le fluorényl-9 potassium dans le dioxane ou le pentane.

Comme le fluorène, le benzoyl-9 fluorène peut donner naissance en milieu basique, à un carbanion qui est susceptible d'être alcoylé et cela d'autant plus facilement que la proximité du carbonyle confère à l'hydrogène une grande mobilité.



(*) Ce composé est obtenu avec un rendement correct par action de l'amidure de sodium sur le fluorène dans la décàline à l'ébullition.

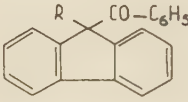
Greenhow (28) a réalisé l'alcoylation du formyl-9 et de l'acétyl-9 fluorène dans l'éthanolate de sodium au moyen d'halogénures alcoylés. Nous avons opéré dans les mêmes conditions que lui et avons préparé ainsi les méthyl-9, éthyl-9 et isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène.

Aucune de ces cétones n'étaient connues avant la publication de nos résultats (29, 30). Cependant presque en même temps que nous, Bavin à son tour (31) était amené à les synthétiser. Comme nous, cet auteur les prépare par alcoylation du benzoyl-9 fluorène mais en opérant dans un milieu constitué d'un mélange d'acétone, de méthanol, d'un peu d'eau et de carbonate de potassium au lieu de l'éthanolate de sodium que nous avons utilisé. Les caractéristiques des produits qu'il obtient sont analogues à celles que nous avons observées sauf en ce qui concerne l'isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène.

Ceci apparaît nettement dans le tableau II qui permet une comparaison facile des résultats de Bavin et des nôtres.

Tableau II

Alcoylation du benzoyl-9 fluorène

	Résultats de Bavin			Résultats personnels		
	F° Rdt %	Oxime F°	Fréquence du carbonyle en cm ⁻¹	F° Rdt %	Oxime F° Rdt %	Fréquence du carbonyle en cm ⁻¹
R = CH ₃	99-101° 81	206-7°	1665	101°5 55	204° 90	1672
C ₂ H ₅	129-30°		1663	129°5 70	171° 81	1665
HC < CH ₃ CH ₃	226-7°		1630	69-70° 70	169-70° 30	1670

L'obtention d'oximes et les caractéristiques des spectres infrarouges fournissent une certitude pour la constitution cétonique des méthyl-9 et éthyl-9 benzoyl-9 fluorène. De plus Bavin vérifie que l'on obtient, comme prévu, du méthyl-9 fluorène en traitant le méthyl-9 benzoyl-9 fluorène par la potasse alcoolique à chaud.



La seule différence entre nos résultats et ceux de Bavin concerne l'isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène.

Nous allons essayer d'éclaircir cette question.

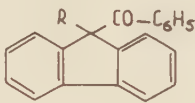
Identification de l'isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène

Rappelons que Bavin indique pour cette cétone un point de fusion de 226-227°. Il la caractérise uniquement par une bande d'absorption dans l'infrarouge située à 1630 cm^{-1} .

Notons tout de suite que cette fréquence est particulièrement basse, et le point de fusion particulièrement élevé. L'un et l'autre se distinguent très nettement des caractéristiques correspondant aux cétones du même type synthétisées par cet auteur comme l'indique le tableau III.

Tableau III

Caractéristiques des cétones obtenues par Bavin (31)

	Point de fusion	Bande d'absorption du carbonyle (cm^{-1})
R = CH_3	101-102°	1665
C_2H_5	129-130°	1663
$\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	134-135°	1665
C_6H_{11}	121-122°	1675
$\text{CH}_2 - \text{CH}=\text{CH}_2$	91- 92°	1670

Nous avons de notre côté obtenu dans la préparation de l'isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène deux produits dont la composition centésimale et la masse moléculaire correspondent à deux isomères de formule brute $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$.

- l'un d'eux, obtenu avec un rendement de 15 % seulement, a un point de fusion de 221° et présente à 1633 cm^{-1} une forte bande d'absorption dans l'infrarouge. Il correspond sans doute au produit de Bavin.

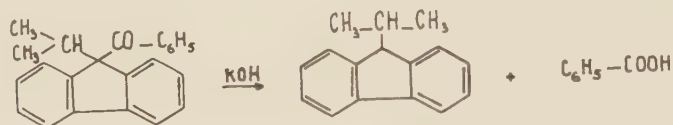
- l'autre obtenu en quantité plus importante (70 %) fond à 69-70° seulement et présente une bande d'absorption à 1670 cm^{-1} dans l'infrarouge. C'est à ce dernier produit que nous avons attribué la constitution cétonique. Ceci nous semble justifié pour plusieurs raisons :

1) Son point de fusion et sa fréquence d'absorption dans l'infrarouge correspondent à ceux des autres cétones de cette série.

2) On a pu obtenir l'oxime de ce produit (il est vrai avec un mauvais rendement, 30 % seulement), mais il a été absolument impossible de préparer l'oxime du produit F.221° malgré des essais prolongés et répétés.

3) Par action de la potasse alcoolique en tube scellé dans les mêmes conditions de température et de durée les deux composés réagissent différemment.

Le produit F. 69° se scinde en un mélange d'acide benzoïque et d'isopropyl-9 fluorène comme il est normalement attendu pour un isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène.

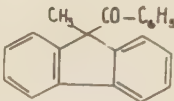
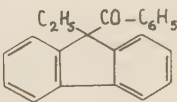


Le produit F. 221° par contre fournit un mélange d'acide benzoïque et de fluorène.

4) Le spectre ultraviolet du produit F. 69° est absolument identique à celui du fluorène et des autres cétones fluoréniques du même type tandis que celui du produit F. 221° est tout à fait différent comme le montre le tableau IV.

Tableau IV

Comparaison entre les spectres d'absorption dans l'ultraviolet du fluorène et des benzoyl-9 fluorène(*) d'une part, et ceux des produits(*) obtenus dans la synthèse de l'isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène d'autre part.

Produit étudié	Longueurs d'ondes en mμ (log ε max. entre parenthèse) Solvant : alcool			
Fluorène (32)	262(4,35)	289(3,80)	300(4,0)	
	216(4,43)	256(4,35)	290(3,81)	300(3,78)
	218(4,41)	256(4,32)	290(3,80)	300(3,73)
Produit F. 69°*	213(4,51)	258(4,32)	292(3,85)	305(3,72)
Produit F. 221°*	235,5(4,73)	298(4,18)	330(4,25)	

* Ces spectres d'absorption ultraviolet ont été enregistrés en solution alcoolique sur un spectrophotomètre électronique - Jobin et Yvon - Type "Maroc".

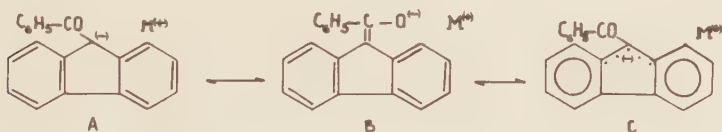
Pour toutes ces raisons nous croyons pouvoir affirmer que le produit F. 69° a bien la constitution de l'isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène.

Dans ces conditions, quelle peut être la constitution du produit F. 221° ?

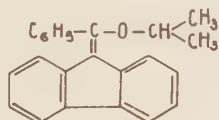
On peut penser à la formation d'un éther par O-alcoylation. On trouve dans la littérature plusieurs exemples de ce genre de réaction (34 à 40). Dans la série du fluorène en particulier Brown (45) a signalé un cas analogue : tandis que l'iodure de méthyle réagit en présence de potasse aqueuse sur le formyl-9 fluorène en donnant le composé de C-alcoylation normal, le sulfate de diméthyle conduit dans les mêmes conditions à l'éther méthylique correspondant.



Cette O-alcoylation pourrait s'expliquer par la récente remarque de Scherf (33) à propos du benzoyl-9 fluorène : cet auteur pense que les sels de potassium et de sodium de ce composé peuvent être ionisés et stabilisés dans une large mesure par les contributions des structures A, B, C.



La structure A permettrait la "C-alcoylation" et la structure B serait responsable de la "O-alcoylation". Dans le cas qui nous occupe en présence de bromure d'isopropyle la structure B devrait conduire au composé :



Cette constitution paraît bien être celle du composé F. 221°. En effet :

a) La présence d'une double liaison éthylénique est révélée par l'absorption du brome dans le tétrachlorure de carbone.

b) Une double liaison conjuguée $C = C$ avec un cycle aromatique a une bande d'absorption caractéristique située aux environs de 1625 cm^{-1} (41) ce qui expliquerait la bande que nous avons signalée à 1633 cm^{-1} .

De plus on a signalé (41) que les éthers aliphatiques absorbent tous dans la région de 1060 à 1150 cm^{-1} . Nous constatons d'après l'examen de la figure 1, que le produit F. 221° présente deux bandes d'absorption très nettes l'une près de 1080 cm^{-1} , l'autre près de 1120 cm^{-1} bandes qui n'apparaissent pas dans le spectre infrarouge du composé isomère F. 69° .

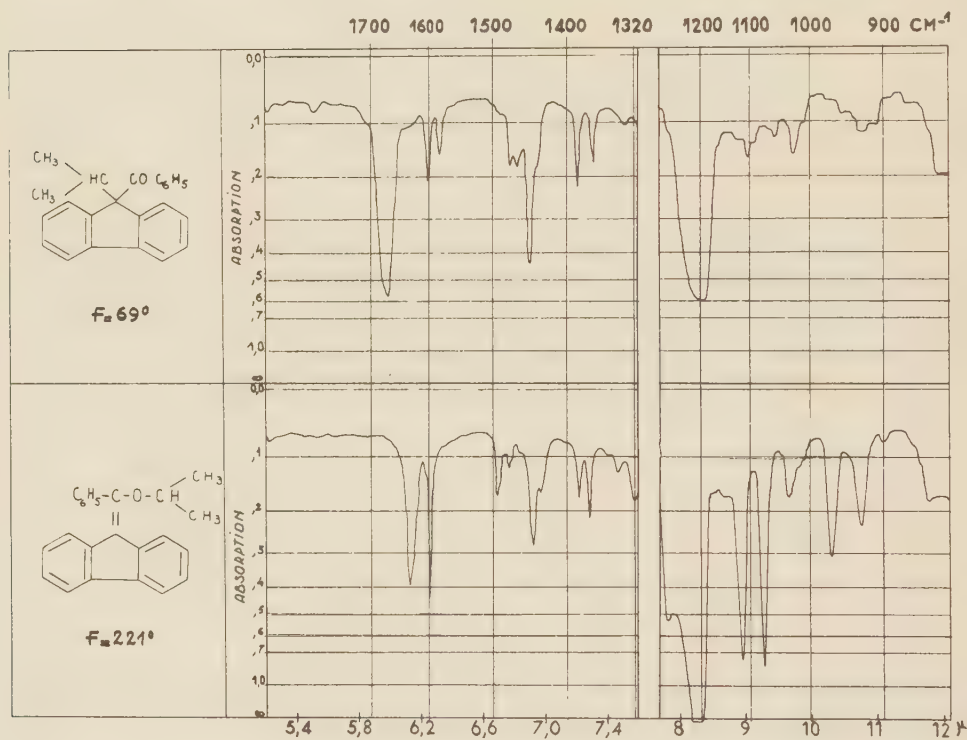
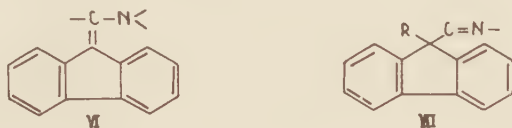


Figure 1 - Comparaison entre les spectres infrarouges des produits obtenus dans l'alkylation du benzoyl-9 fluorène par le bromure d'isopropyle. Ces spectres ont été enregistrés entre 1900 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer "Infracord" à réseaux et entre 1300 cm^{-1} et 830 cm^{-1} avec un spectrophotomètre Perkin Elmer "Infracord" à prisme en chlorure de sodium.

c) Nous avons vu que le spectre ultraviolet du produit F, 221° était tout à fait différent de celui du fluorène. Or il est connu (25, 28, 32, 42, 43) que dans les éthylidène-fluorènes, l'effet de conjugaison dû à la présence d'une double liaison sur le C₉ conduit à un spectre tout à fait différent du spectre du fluorène. Ainsi Miller (44) distingue par l'examen de leur spectre d'absorption ultraviolet les formes énamines VI, qui comportent une double liaison sur le C₉, des formes cétimines VII dans lesquelles la double liaison se trouve dans la chaîne fixée sur le C₉.



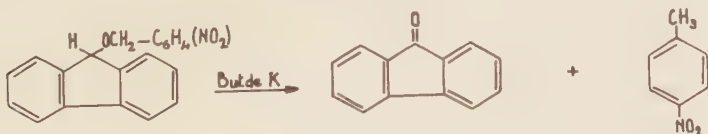
Nous pouvons de plus constater la grande analogie entre le spectre que nous avons obtenu et celui du méthoxyméthylène-fluorène (25)(*) (Fig. 2).

Tous ces faits nous permettent d'attribuer la structure d'un éther éthylique au produit de Bavin. Remarquons qu'une telle structure est en accord avec les résultats que nous avons obtenus dans le traitement du produit F, 221° par la potasse alcoolique (voir page 22). En effet, dans les conditions de température et d'alcalinité auxquelles nous avons opéré, il peut y avoir scission de la double liaison d'une part, clivage de la fonction éther d'autre part (46).

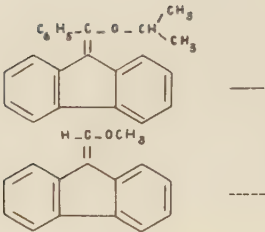
Ainsi Anderson (32) obtient seulement du fluorène quand il essaie d'isomériser l'acide ω fluorénylidène propanoïque par la potasse à 50 %.



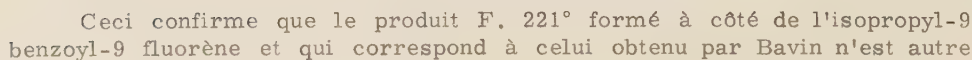
et Cast (61) constate que le p-nitrobenzyl oxy-9 fluorène se scinde en fluorénone et p-nitrotoluène en présence de butanolate de sodium.



(*) Ce spectre nous a été aimablement transmis par le Professeur Ernst D. Bergmann de l'Université Hébraïque de Jérusalem. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre gratitude.



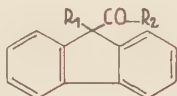
Il n'est donc pas anormal que nous obtenions après fusion à la potasse du produit F, 221°, de l'acide benzoïque et du fluorène :



que l'isopropyl oxy-1' benzylidène-9 fluorène. Il semble donc qu'il puisse se produire au cours de l'alcoylation du benzoyl-9 fluorène par le bromure d'isopropyle une O-alcoylation en même temps que la C-alcoylation normale. Il est assez curieux de constater combien les conditions dans lesquelles Bavin effectue l'alcoylation (carbonate de sodium dans un mélange aqueux de méthanol et d'acétone) sont plus favorables que les nôtres (éthanolate de sodium) à cette O-alcoylation. La formation de cet éther isopropylique est le seul cas de O-alcoylation que nous ayons constaté et que semble avoir obtenu Bavin.

C'est aussi le seul essai d'alcoylation du benzoyl-9 fluorène par un halogénure à structure géminée qui ait été tenté. Remarquons à ce propos que plusieurs des cas de O-alcoylation signalés dans la littérature ont été obtenus justement avec des réactifs à structure géminée comme l'iodure d'isopropyle (34) ou des chloro-1 diméthyl ou diéthyl amino-2 éthane (35, 36, 38, 40).

III - ALCOYL-9 FLUORENYL-9 CETONES -

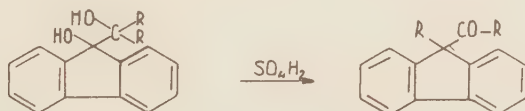


Comme les benzoyl-9 fluorènes les cétones de ce type pourraient être synthétisées par alcoylation de la fluorényl-9 cétone convenable mais ceci n'est pas toujours facilement réalisable, aussi d'autres procédés sont-ils parfois préférables.

Le mode de synthèse utilisé diffère suivant que les radicaux R_1 et R_2 , qui peuvent être des radicaux méthyles ou éthyles, sont identiques ou non. Nous allons exposer successivement les processus suivis dans ces deux cas.

A - PREPARATION DES CETONES POUR LESQUELLES R_1 et R_2 SONT IDENTIQUES -

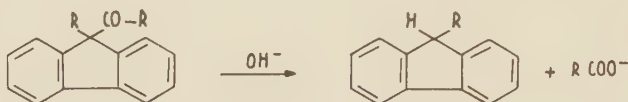
Le procédé d'alcoylation a été utilisé par Greenhow (28) qui obtient ainsi le méthyl-9 acétyl-9 fluorène. Mais la préparation de l'acétyl-9 fluorène nécessaire est laborieuse, et nous avons préféré un mode de synthèse plus général qui consistait en la déshydratation sulfurique des hydroxy-9 fluorényl-9 dialcoyl carbinols.



Meerwein (47) a établi sans ambiguïté la structure de ces cétones de transposition :

- Par l'obtention de leur semi-carbazone.

- Par la caractérisation des produits qu'elles donnent sous l'action des bases. Cet auteur obtient, comme normalement attendu, les carbures et les acétates correspondants à chacune de ces cétones :



C'est donc le procédé de Meerwein que nous avons adopté. La préparation des hydroxy-9 fluorényl-9 diméthyl et diéthyl carbinols ne présente pas de difficulté nous l'exposerons plus loin (page 89). Nous effectuons leur déshydratation par l'acide sulfurique et obtenons ainsi le méthyl-9 acétyl-9 fluorène et l'éthyl-9 propionyl-9 fluorène.

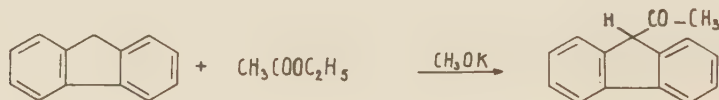
B - PREPARATION DES CETONES POUR LESQUELLES R_1 ET R_2 SONT DIFFERENTS -

1) Ethyl-9 acétyl-9 fluorène

Greenhow (28) a synthétisé cette cétone par alcoylation de l'acétyl-9 fluorène. Nous avons utilisé cette méthode de préparation qui suppose la synthèse préalable de l'acétyl-9 fluorène.

On trouve dans la littérature certaines contradictions à propos de ce composé. Miller (48) pensait l'avoir obtenu en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le fluorényl lithium ou le bromure de fluorényl magnésium et indiquait pour l'acétyl-9 fluorène et pour son oxime des points de fusion de 107° et 167° respectivement. La méthode qu'il utilise peut inspirer quelques méfiances car, dans les mêmes conditions, avec le chlorure de benzoyle c'est le dérivé dibenzoylé et non le monobenzoylé que l'on obtient (23, 24), comme nous l'avons déjà indiqué (p. 18).

D'autre part Von et Wagner (49) préparent l'acétyl-9 fluorène par une méthode analogue à celle utilisée pour la synthèse de formyl-9 et benzoyl-9 fluorène, en faisant réagir le fluorène et l'acétate d'éthyle en présence de méthanolate de potassium.



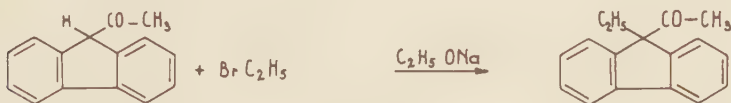
Ces auteurs indiquent pour l'acétyl-9 fluorène et pour son oxime des points de fusion de 75° et de 137°.

Greenhow (28) adopte cette dernière méthode et obtient un composé dont le point de fusion correspond à celui indiqué par Von et Wagner mais dont l'oxime correspond à celle décrite par Miller (48).

Cependant on ne peut douter de la structure de l'acétyl-9 fluorène obtenu par Greenhow puisque cet auteur obtient par alcoylation avec l'iodure de méthyle le méthyl-9 acétyl-9 fluorène dont les caractéristiques correspondent à celles indiquées par Meerwein (47).

Nous avons nous aussi adopté la méthode de Von et Wagner et préparé l'oxime du produit résultant. En grosse majorité c'est l'oxime correspondant à celle de ces auteurs F. 137° que nous obtenons à côté d'une petite quantité d'une oxime F. 163° analogue sans doute à celle de Greenhow. A cause de ces résultats discordants nous avons préféré vérifier la structure de l'acétyl-9 fluorène, que nous avons obtenu, en préparant, comme Greenhow, le méthyl-9 acétyl-9 fluorène. Nous avons confirmé la structure de ce dernier par le test du point de fusion du mélange avec le produit préparé par le procédé de Meerwein (indiqué p.27).

Ayant ainsi justifié la structure de l'acétyl-9 fluorène dont nous disposons nous avons préparé l'éthyl-9 acétyl-9 fluorène d'une façon analogue au méthyl-9 acétyl-9 fluorène et comme l'indique Greenhow (28) en faisant réagir le bromure d'éthyle sur l'acétyl-9 fluorène en présence d'éthanolate de sodium.



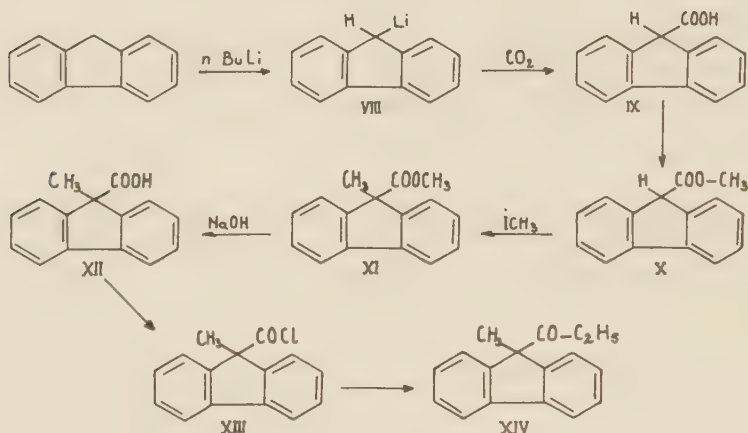
Le point de fusion de notre produit F. 86° est nettement plus élevé que celui indiqué par Greenhow (F. 70°) mais l'analyse est correcte et le point de fusion de la semi-carbazone correspond bien par contre à celui indiqué par Greenhow. Le rendement de la réaction est de 53 % seulement.

2) Méthyl-9 propionyl-9 fluorène

Nous avons d'abord tenté d'obtenir ce composé qui n'était pas connu, par alcoylation du propionyl-9 fluorène ce qui posait le problème de sa synthèse. Dans la littérature le propionyl-9 fluorène a été signalé une seule fois : King (50) l'obtient, avec un rendement de 10 % seulement, par action du chlorure de propionyle sur le fluorényl lithium. L'action des chlorures d'acides sur le fluorényl lithium conduisant en général à une disubstitution comme nous l'avons déjà signalé (p. 18), King suppose que le dérivé mono-acétylé se forme dans certaines conditions de température aux dépens du dérivé diacétylé.

Le rendement de cette opération nous paraissant trop faible et surtout la méthode peu sûre nous avons essayé de synthétiser le propionyl-9 fluorène de la même façon que l'acétyl-9 fluorène en faisant réagir le propionate d'éthyle sur le fluorène en présence de méthanolate de potassium. Mais nos essais n'ont pas été concluants. Nous avons en effet récupéré en très grande partie le fluorène inchangé et environ 5 % d'un produit qui, après plusieurs recristallisations dans le méthanol, fond à 101°. Ce produit correspond peut être au propionyl-9 fluorène F. 103-104° déjà signalé (50). Il s'altère rapidement. Par recristallisations dans un mélange éther de pétrole-benzène le point de fusion s'élève jusqu'à une température de 275°. L'analyse cor-

respond assez exactement à celle du propionyl-9 fluorène mais ce point de fusion élevé nous fait supposer qu'il s'agit d'un polymère. Comme le produit F. 101° ne donne pas d'oxime et ne réagit pas avec le bromure d'éthyle, nous avons abandonné ce procédé de synthèse au profit de celui indiqué sur le schéma ci-dessous.



L'acide fluorène-9 carboxylique (IX) est obtenu avec un rendement de 60 % par carbonatation du fluorényl-lithium (VIII), d'après la méthode de Dickinson (51). Son ester (X) est alcoylé par l'iodure de méthyle dans le méthanolate de sodium suivant le procédé de Anet et Bavin (52) opération qui se fait avec un rendement quantitatif. L'hydrolyse de cet ester (XI) qui est effectuée par la soude méthanolique avec un rendement de 75 % fournit l'acide méthyl-9 fluorène carboxylique-9 (XII).

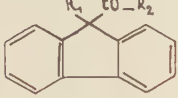
Nous avons essayé d'obtenir la cétone cherchée en faisant réagir cet acide sur l'éthylate de lithium. Malgré plusieurs essais nous n'avons caractérisé à côté de l'acide, récupéré presque quantitativement, aucun produit cétonique.

Nous avons alors utilisé la méthode préconisée par Cook (53) et qui consiste à faire réagir sur le chlorure d'acide un halogénure d'alcoyl-magnésium en présence de chlorure cuivreux. Le chlorure d'acide (XIII) a été préparé en traitant l'acide (XII) par le chlorure de thionyle dans l'éther anhydre en présence de pyridine. Nous avons ensuite fait réagir sur le chlorure d'acide le bromure d'éthyl-magnésium. Les résultats de l'opération sont assez décevants : à côté de produits à points d'ébullition élevés et dont l'étude n'est pas approfondie nous avons obtenu la méthyl-9 fluorényl-9 éthyl cétone (XIV) avec un rendement de 14 % seulement et l'alcool de réduction correspondant avec un rendement de 30 %.

La cétone est identifiée par les résultats de l'analyse, par une bande d'absorption dans l'infrarouge caractéristique d'un carbonyle à 1724 cm^{-1} , l'obtention d'une oxime et par l'analogie de son spectre d'absorption dans l'ultraviolet avec ceux des autres alcoyl-9 fluorényl-9 cétones (voir tableau V).

Tableau V

Comparaison entre les spectres ultraviolets des alcoyl-9 fluorényl-9 alcoyl cétones et du produit cétonique à identifier.

	Longueurs d'ondes en mμ (log ε max entre parenthèses) Solvant : alcool			
R ₁ = CH ₃ R ₂ = CH ₃	212(4, 46)	268(4, 33)	292(3, 88)	305(3, 88)
R ₁ = C ₂ H ₅ R ₂ = C ₂ H ₅	212(4, 48)	268(4, 33)	292(3, 92)	305(3, 92)
R ₁ = C ₂ H ₅ R ₂ = CH ₃	212(4, 52)	269(4, 35)	292(3, 92)	304(3, 92)
Cétone à identifier	212(4, 49)	268(4, 32)	292(3, 93)	304(3, 93)

Nous avons attribué au produit obtenu à côté de la cétone, avec un rendement de 30 %, la structure de l'alcool de réduction. Cette supposition est en accord avec les résultats de l'analyse et la présence dans le spectre infrarouge d'une bande d'absorption située à 3623 cm⁻¹ attribuable à un hydroxyle (41) et correspondant bien aux fréquences caractéristiques d'alcools fluoréniques primaires ou secondaires (63).

PARTIE EXPÉRIMENTALE (*)

I - PHENYL-9 FLUORENYL-9 ALCOYL-CETONES -

Ces cétones ont été préparées d'après la méthode indiquée dans la littérature pour la synthèse du phényl-9 benzoyl-9 fluorène (16, 17) en faisant agir le chlorure de l'acide convenable sur le fluorényl-9 potassium. Dans chaque cas il se forme du phényl-9 fluorène comme produit secondaire.

Phényl-9 benzoyl-9 fluorène

Dans un ballon de 250 cc placé sous atmosphère d'azote et muni d'un agitateur et d'un réfrigérant surmonté d'un tube desséchant à chlorure de calcium, on place 20 g (0,08 mole) de triphénylméthane. On ajoute 3,12 g (0,08 mole) de potassium coupé en petits morceaux. On porte le mélange à une température voisine de 300° tout en agitant vigoureusement ce qui a pour effet de pulvériser le potassium. On maintient la même température pendant 12 heures. Au bout de ce temps le mélange réactionnel a une apparence homogène. On laisse refroidir et on ajoute un gros excès (40 g = 0,3 mole) de chlorure de benzoyle. On rétablit l'agitation et on chauffe 2 heures à reflux. Après refroidissement on ajoute avec précaution, toujours sous courant d'azote, de l'acétone. Le mélange réactionnel s'y dissout. On filtre pour éliminer le chlorure de potassium et on distille. Après séparation de l'acétone et du chlorure de benzoyle en excès on obtient, à 160° sous 0,3 mm, 6 g de triphénylméthane puis, vers 280°, sous 0,1 mm, 9 g d'une huile très épaisse qui cristallise après addition d'éther de pétrole et fond vers 140°. On recristallise jusqu'à point de fusion constant dans un mélange alcool-acétone. Le phényl-9 benzoyl-9 fluorène se présente sous forme de gros cristaux F. 172°.

Analyse :	$C_{26}H_{18}O$	Cal. %	C 90,14	H 5,23	O 4,62
		Tr.	90,06	5,22	4,81

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge = 1672 cm^{-1} .

Au cours de la recristallisation on a mis en évidence comme produit secondaire de la réaction un composé qui se présente sous forme d'aiguilles

(*) Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés en solution chloroformique avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer "Infracord" à réseaux.

blanches F 145° et dont le point de fusion du mélange avec le phényl-9 fluorène(*) n'accuse aucune dépression.

Plusieurs opérations ont été faites mais le rendement en produit pur n'a jamais été supérieur à 30 %. Il n'est pas meilleur si la réaction est effectuée dans la décane. On obtient à côté du phényl-9 benzoyl-9 fluorène un produit secondaire F. 108° qui est cétonique puisque son spectre infrarouge présente la bande caractéristique du carbonyle (1681-1692 cm^{-1}). Il s'agit vraisemblablement de la benzopinacolone, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ F. 182° comme le suggère son analyse :

Analyse :	$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}$	Calc. %	C 89,62	H 5,78	O 4,59
		Tr.	89,72	5,82	4,82

Nous avons préparé l'oxime par la méthode à la pyridine (60) en chauffant à reflux 42 heures un mélange de 0,5 g de cétone, 0,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 5 cm^3 d'alcool absolu et 5 cm^3 de pyridine. On laisse refroidir et on jette dans l'eau glacée additionnée d'acide chlorhydrique.

On recristallise dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant. L'oxime se présente sous forme d'un produit granuleux blanc F. 168° - rendement 20 %.

Analyse :	$\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{ON}$	Calc. %	N 3,87	Tr. 3,92
-----------	---------------------------------------	---------	--------	----------

Phényl-9 fluorényl-9 méthyl cétone

On l'obtient avec un rendement de 20 % seulement en produit pur. Ses caractéristiques sont les suivantes : $\text{Eb}_1 = 209-211^\circ$ F° : 130° (acétone-méthanol).

Analyse :	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$	Calc. %	C 88,70	H 5,67	O 5,63
		Tr.	88,68	5,46	5,94

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1712 cm^{-1} .

Son oxime F. 232° (aiguilles très fines dans l'alcool 95°) s'obtient avec un bon rendement (85 %), par la méthode à la pyridine après un reflux de 48 heures.

Analyse :	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$	Cal. %	N 4,68	Tr. 4,72
-----------	---------------------------------------	--------	--------	----------

Phényl-9 fluorényl-9 éthyl cétone

Le chlorure de propionyle nécessaire a été préparé selon la méthode de Brown (80) (obtention de chlorures d'acides volatils) par distillation d'un mélange de chlorure de benzoyle et d'acide propionique. Le rendement en cétone est en moyenne de 30 %. Ses caractéristiques sont les suivantes : $\text{Eb}_1 = 218-220^\circ$, F. 146° (méthanol-acétone).

Malgré le voisinage de ce point de fusion avec celui du phényl-9 fluorène il ne s'agit pas du même produit, car le point de fusion du mélange accuse un net abaissement. L'analyse du produit F. 146° est d'autre part en accord avec la composition centésimale du phényl-9 propionyl-9 fluorène.

(*) Le phényl-9 fluorène nécessaire à cette identification a été préparé par la méthode de St Pierre (16). Elle consiste à décomposer directement le complexe obtenu en chauffant à une température de 300° au moins un mélange de triphénylméthane et de potassium.

Analyse :	$C_{22}H_{18}O$	Calc. %	C 88,55	H 6,08	O 5,36
		Tr.	88,48	6,18	5,48

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge = 1710 cm^{-1} .

L'oxime F. 250° (alcool-dilué) est obtenue par la méthode à la pyridine avec un rendement de 80 %.

Analyse :	$C_{22}H_{19}ON$	Calc. %	N 4,47	Tr. 4,64
-----------	------------------	---------	--------	----------

Phényl-9 fluorényl-9 isopropyl cétone

Nous n'avons pas pu obtenir pour cette préparation un rendement supérieur à 8 % même en augmentant jusqu'à 10 heures le temps de reflux du chlorure d'acide avec le fluorényl-9 potassium. Il est nécessaire de préparer le chlorure de l'acide isobutyrique d'après la méthode de Brown (80) qui permet de l'obtenir avec un rendement de 75 % et une pureté suffisante, son point d'ébullition (92°) étant bien inférieur à celui du chlorure de benzoyle (197°), tandis qu'il est difficile de l'obtenir par l'intermédiaire du chlorure de thionyle (Eb : 79°) tout à fait exempt de ce dernier.

La phényl-9 fluorényl-9 isopropyl cétone distille mal en se décomposant partiellement à une température supérieure à 260° sous 0,3 mm. Elle fond à 126° (méthanol).

Analyse :	$C_{23}H_{20}O$	Calc. %	C 88,53	H 6,46	O 5,28
		Tr.	88,41	6,35	5,37

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1706 cm^{-1} .

Nous n'avons pas pu obtenir l'oxime de cette cétone. Par la méthode à la pyridine même après 70 heures de reflux on récupère 90 % du produit de départ.

II - ALCOYL-9 FLUORENYL-9 PHENYL CETONES -

Elles sont préparées en faisant réagir l'halogénure convenable sur le benzoyl-9 fluorène en présence d'éthanolate de sodium d'après la méthode de Greenhow (28).

Benzoyl-9 fluorène

Dans un ballon de 250 cc placé sous courant d'azote et muni d'un agitateur et d'un réfrigérant, on verse, 14 g de benzoate d'éthyle. On ajoute 2,4 g de potassium coupé en petits morceaux et 5 g de fluorène. On agite le potassium brunit et disparaît lentement avec faible dégagement de chaleur. L'agitation est poursuivie pendant quelques heures, d'abord à la température ambiante puis au bain-marie. Le mélange réactionnel se présente comme une masse gélatineuse brun foncé. Elle peut contenir encore du potassium non attaqué. Pour s'en débarrasser on refroidit et on ajoute, toujours sous atmosphère d'azote et en agitant, une petite quantité d'alcool, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'hydrogène. On verse alors 70 cm^3 d'eau glacée et 70 cm^3 d'éther de pétrole. La masse se dissout. On sépare la couche aqueuse qui contient le benzoyl-9 fluorène sous forme de son dérivé potassique, on y ajoute de l'acide acétique jusqu'à léger trouble et on achève

la précipitation en y faisant passer un courant de gaz carbonique. On obtient ainsi 6 g de produit brut fondant à 122°. On purifie ensemble les résultats de plusieurs opérations.

Le benzoyl-9 fluorène distille sous 1 mm à 219-220°. On recristallise dans le méthanol et on obtient le produit pur F. 135° avec un rendement de 60 % par rapport au fluorène. Le benzoyl-9 fluorène se conserve mal. Il jaunit au bout d'un certain temps et devient pâteux.

La bande d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge est très large et comporte deux pics : 1670 à 1701 cm^{-1} , ainsi que Scherf (33) le signale.

Son oxime a été obtenue par la méthode à la pyridine avec un rendement de 85 %. Elle se présente sous forme d'aiguilles un peu jaunes que l'on décolore en les traitant par de l'acticarbon SA. 457 dans de l'alcool à l'ébullition. F. 191° (alcool dilué).

Analyse : $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ON}$ Calc. % N 4,91 Tr. 4,91

Méthyl-9 benzoyl-9 fluorène

A une solution refroidie d'éthanolate de sodium, préparée à partir de 0,7 g (0,03 mole) de sodium et 12 cm^3 d'alcool absolu, on ajoute 8,1 g (0,03 mole) de benzoyl-9 fluorène dissouts dans 70 cm^3 d'alcool absolu puis 5 g (0,035 mole) d'iodure de méthyle. Le mélange est chauffé à reflux pendant 2 heures en agitant fréquemment. La coloration primitivement rouge s'éclaircit peu à peu au cours du reflux et devient jaune clair. On chasse l'alcool sous vide, on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther. On lave l'éther à l'eau, on le sèche sur sulfate de sodium anhydre, on le chasse et on distille le résidu. A 186-188° sous 0,4 mm on sépare 7,7 g de produit qui cristallise. F. brut : 97°. Après deux recristallisations dans un mélange éther de pétrole-acétone on obtient le produit sous forme de cristaux blancs F. 101°5. Le rendement en produit pur cristallisé est de 50 à 55 %.

Analyse : $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$ Calc. % C 88,70 H 5,67 O 5,62
Tr. 88,91 5,79 5,64

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1672 cm^{-1} .

L'oxime a été obtenue après 48 heures de reflux dans la pyridine sous forme d'aiguilles blanches F. 204° (alcool-dilué) avec un rendement de 90 %.

Analyse : $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$ Calc. % N 4,68 Tr. 4,79

Ethyl-9 benzoyl-9 fluorène

Nous utilisons la même méthode que précédemment. Le rendement est de 70 % en produit pur cristallisé. L'éthyl-9 benzoyl-9 fluorène se présente sous forme de cristaux blancs prismatiques F. 129°5. (dans l'acétone-alcool).

Analyse : $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}$ Calc. % C 88,55 H 6,08 O 5,36
Tr. 88,55 6,23 5,53

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1665 cm^{-1} .

L'oxime a été obtenue par la méthode à la pyridine avec un rendement de 81 %. F. 171° (méthanol).

Isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène

On suit la même méthode que pour le méthyl-9 et l'éthyl-9 benzoyl-9 fluorène en maintenant le reflux pendant 4 heures. On sépare successivement deux produits dont les points d'ébullition sous 0,5 mm sont respectivement de 188° et 195-205°.

a) Produit Eb_{0,5} : 188° - Il cristallise lentement avec de l'éther de pétrole et fond brut à 66°. Recristallisé jusqu'à point de fusion constant dans un mélange de méthanol-acétone il se présente sous forme de cristaux prismatiques F. 69-70°. Le rendement calculé pour la cétone est de 70 %.

Analyse :	C ₂₃ H ₂₀ O	Calc. %	C 88,53	H 6,46	O 5,28
	Tr.		88,25	6,54	5,38

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1670 cm⁻¹.

La masse moléculaire de cette cétone est théoriquement de 312. Par cryoscopie dans le benzène on trouve une valeur de 289 ce qui n'est pas en contradiction avec le résultat attendu.

L'oxime est obtenue avec un faible rendement : 30 % seulement après 48 heures de reflux dans la pyridine. Elle se présente sous forme de longues aiguilles blanches F. 169-170° (alcool-dilué).

Analyse :	C ₂₃ H ₂₁ ON	N %	Calc. 4,28	Tr. 4,21
-----------	------------------------------------	-----	------------	----------

Action de la potasse alcoolique

Le processus suivi est celui succinctement indiqué par Werner (17) qui établit ainsi la structure du phényl-9 benzoyl-9 fluorène.

2 g de cétone sont dissouts dans le minimum d'alcool à chaud (20 cm³ à peu près) et additionnés de 10 cm³ de potasse alcoolique (contenant 4 g environ de potasse). On chauffe le mélange en tube scellé à 200° pendant 2 heures puis on laisse refroidir. On reprend par de l'eau et de l'éther. La dissolution est facile et complète. On extrait à l'éther. Les éthers sont lavés plusieurs fois à l'eau, séchés sur sulfate de sodium et distillés. On obtient ainsi 0,75 g d'aiguilles jaunes qui fondent vers 50°. Après deux recristallisations dans le méthanol et traitement avec de l'acticarbone SA. 457 on obtient des cristaux F. 54° dont l'analyse correspond à celle de l'isopropyl-9 fluorène. (litt. 53°5). Rendement : 57 %.

Analyse :	C ₁₆ H ₁₆	Calc. %	C 92,25	H 7,74
	Tr.		92,26	7,58

Les eaux sont acidifiées et extraites à l'éther. Le résidu des éthers est de 0,6 g. Il cristallise et fond à 119-120°. Il sublime en longues aiguilles et son point de fusion ne varie pas après mélange avec de l'acide benzoïque. Il s'agit donc des mêmes produits. Rendement en acide benzoïque : 75 %.

b) Produit Eb_{0,5} : 195-205° - Il cristallise spontanément F. brut : 214°. On recristallise dans un mélange acétone-alcool jusqu'à point de fusion constant. Ce produit se présente alors sous forme de petits cristaux quadratiques blancs de point de fusion 221°. Le rendement calculé pour la cétone est de 15 % en produit brut.

Analyse :	$C_{23}H_{20}O$	Calc. %	C 88,53	H 6,46	O 5,28
		Tr.	88,25	6,36	5,29

La masse moléculaire déterminée par cryoscopie dans le benzène est de 291 ce qui n'est pas en contradiction avec une masse moléculaire de 312 pour une substance de formule brute : $C_{23}H_{20}O$.

Nous n'avons pas pu obtenir l'oxime de ce produit malgré plusieurs essais par la méthode à la pyridine, même après une cinquantaine d'heures de reflux.

1 mg de ce produit dissout dans 2 cm³ de tétrachlorure de carbone décolore complètement 50 gouttes d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone tandis que 5 gouttes de cette solution colorent fortement 2 cm³ de tétrachlorure pur.

Action de la potasse alcoolique

Elle est faite dans les mêmes conditions que pour le produit F. 69°, mais nous obtenons de l'acide benzoïque (rendement 80 %) et du fluorène (rendement 85 %) ce qui est vérifié par les points de fusion des mélanges avec des échantillons authentiques.

III - ALCOYL-9 FLUORENYL-9 ALCOYL CETONE -

Nous traiterons successivement la préparation des acétyl-6 fluorènes puis celle des propionyl-9 fluorènes.

Acétyl-9 fluorène

Nous l'avons préparé en suivant la méthode de Von et Wagner (49). On dissout dans de l'éther sec (75 cm³) des quantités équivalentes (0,09 mole) de fluorène (15,0 g) d'acétate d'éthyle (7,9 g) et de méthanolate de potassium (6,3 g)^(*). Ce mélange présente une coloration verte.

On chauffe à léger reflux pendant 4 heures. Puis on laisse refroidir et on ajoute 75 cm³ d'eau, ce qui décolore la solution. L'eau est extraite avec plusieurs petites quantités d'éther puis acidifiée avec de l'acide sulfurique dilué. (L'acétyl-9 fluorène est alors libéré de sa combinaison potassique).

On aère les eaux en les transvasant dans une fiole à vide branchée sur une trompe à eau et munie d'une entrée d'air assez large. Le produit se sépare sous forme granuleuse F. brut : 70°, poids : 11 g. Après recristal-

(*) Le fluorène pur du commerce a été recristallisé dans le méthanol. L'acétate d'éthyle technique a été distillé, desséché sur carbonate de potassium pur (calciné pendant cinq jours) puis redistillé. Le méthanol a été distillé sur sodium puis mis en réaction avec du magnésium en présence d'iode et redistillé (Méthode de Lund) (90). Le méthanolate de potassium est préparé immédiatement avant utilisation et dans le ballon même où aura lieu la réaction. On l'obtient en introduisant 2,5 g de potassium en petits morceaux dans un flacon contenant 40 cm³ d'éther sec et muni d'un réfrigérant. On ajoute petit à petit du méthanol jusqu'à dissolution du potassium plus un léger excès (40 cm³ en tout environ). L'éther et le méthanol sont chassés sous vide puis on chauffe progressivement jusqu'à 150°, température que l'on maintient une demi-heure pour que le résidu soit tout à fait sec et blanc.

lisation dans le méthanol on obtient le produit sous forme d'aiguilles fines et incolores F. 75°. Le rendement en produit pur n'est que de 52 %.

Par concentration du méthanol de cristallisation on obtient ensuite uniquement le dimère correspondant F. 241°.

L'acétyl-9 fluorène ne se conserve pas à la température ambiante. Il se détériore rapidement par stockage en dessicateur et se transforme peu à peu en son dimère. Il a donc été nécessaire de le préparer au moment de son utilisation seulement.

A cause de cette rapide détérioration, nous ne pouvons fournir que les caractéristiques de ce dimère.

Analyse :	$C_{30}H_{24}O_2$	Calc. %	C 86,5	H 5,77	O 7,68
	Tr.		87,03	5,58	7,56

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1710 cm^{-1} .

L'oxime a été obtenue avec un rendement de 90 % après reflux pendant 2 heures d'un mélange de 0,5 g de cétone, 0,17 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 0,35 g d'acétate de sodium F. 136° (dans l'alcool).

Analyse :	$C_{15}H_{13}ON$	Calc. %	C 80,69	H 5,87	N 6,27
	Tr.		80,86	5,80	6,54

A côté de cette oxime dont le point de fusion correspond à celle indiquée par Von et Wagner, on obtient un peu du produit F. 163° (C % 80,71 H % 5,91 N % 6,46) qui correspond peut-être au produit obtenu et considéré comme oxime par Greenhow (28).

Méthyl-9 acétyl-9 fluorène

a) Par action de l'iodure de méthyle sur l'acétyl-9 fluorène -

Nous avons suivi le processus indiqué p.35 pour le méthyl-9 benzoyl fluorène. L'acétyl-9 fluorène est utilisé dès son obtention. La coloration marron foncé du mélange acétyl-fluorène éthanolate de sodium s'éclaircit dès l'ajout de l'iodure de méthyle. On obtient le méthyl-9 acétyl-9 fluorène avec un rendement de 85 %.

Analyse :	$C_{16}H_{14}O$	Calc. %	C 86,45	H 6,36	O 7,19
	Tr.		86,30	6,42	7,54

b) Par déshydratation sulfurique de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diméthylcarbinol -

Nous avons suivi la technique de Meerwein (47). On ajoute par petites portions 2 g de glycol (voir synthèse p.95) finement pulvérisé à 30 cm^3 d'acide sulfurique glacé. Il s'y dissout immédiatement avec une coloration rouge violacée. On laisse le mélange au repos pendant 1 heure. Au bout de ce temps on jette la solution sur de la glace pilée. La décoloration est immédiate et il se forme un abondant précipité blanc. La filtration en serait très lente car ce produit colmate le filtre et il est plus simple de le dissoudre dans l'éther. Les éthers sont lavés à l'eau puis à la soude diluée 5 % puis à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de sodium. On chasse l'éther. Le résidu 1,47 g fond à 75°. Après deux recristallisations dans l'éther de pétrole on obtient 1,2 g de produit pur sous forme de fines aiguilles blanches F. 89° (rendement 65 %).

Analyse :	$C_{16}H_{14}O$	Calc. %	C 86,45	H 6,36	O 7,19
		Tr.	86,26	6,37	7,52

Le point de fusion du mélange des produits obtenus par ces deux voies n'accuse aucune dépression.

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1710 cm^{-1} .

L'oxime avait déjà été préparée par Miller (44). On l'obtient avec un rendement de 87 % par la méthode classique à l'acétate de sodium F. 173° (alcool).

Analyse :	$C_{16}H_{15}NO$	Calc. %	N 5,90	Tr. 5,96
-----------	------------------	---------	--------	----------

La semi-carbazone se prépare aussi sans difficulté, on l'obtient avec un rendement de 65 %, F. 255° (alcool).

Analyse :	$C_{17}H_{17}N_3O$	Calc. %	N 15,04	Tr. 14,98
-----------	--------------------	---------	---------	-----------

Ethyl-9 acétyl-9 fluorène

On obtient ce produit par la méthode de Greenhow (28) à partir de l'acétyl-9 fluorène et du bromure d'éthyle dans l'éthanolate de sodium, en suivant le même processus que pour le méthyl-9 benzoyl-9 fluorène (p.35). Le rendement en produit pur n'est que de 53 %. On obtient en même temps le dimère du produit de départ. Cristaux blancs en forme de fer de lance F. 86° (éther de pétrole) (Greewhow F : 70°).

Analyse :	$C_{12}H_{16}O$	Calc. %	C 86,40	H 6,82	O 6,77
		Tr.	86,78	6,68	6,75

La semicarbazone s'obtient avec un rendement de 90 % F. 222° (alcool 60 %).

Analyse :	$C_{18}H_{19}N_3O$	Calc. %	C 73,69	H 6,53	O 5,45	N 14,33
		Tr.	73,83	6,43	5,72	14,44

Ethyl-9 propionyl-9 fluorène

Nous avons obtenu cette cétone par deshydratation sulfurique du glycol correspondant en opérant de la même façon que pour le méthyl-9 acétyl-9 fluorène.

La cétone se présente sous forme d'aiguilles blanches F. $62-63^{\circ}$.

Le rendement est de 90 % si la durée de contact avec l'acide sulfurique n'a été que de 15 minutes. Il s'abaisse à 35 % si elle a été prolongée pendant 1 heure.

Analyse :	$C_{18}H_{18}O$	Calc. %	C 86,36	H 7,25	O 6,40
		Tr.	86,03	7,41	6,46

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1720 cm^{-1} .

L'oxime a été préparée par la méthode à la pyridine. Après un reflux de 2 heures on l'obtient avec un rendement de 80 %. F = 147° (Ether de pétrole).

Analyse : Calc. % N 5,27 Tr. 5,24

Méthyl-9 propionyl-9 fluorène (XIV)

Essai de synthèse par l'intermédiaire du propionyl-9 fluorène

Nous avons utilisé pour tenter d'obtenir le propionyl-9 fluorène la même méthode que celle indiquée (p. 37) pour l'acétyl-9 fluorène.

Mais en faisant réagir 5 g (0,09 mole) de fluorène avec 9,18 g (0,09 mole) de propionate d'éthyle dans 75 cm³ d'éther on ne sépare finalement que 0,7 g de produit qui, après plusieurs recristallisations, dans le méthanol fond à 275°.

Analyse :	C ₁₆ H ₁₄ O	Calc. %	C 86,45	H 6,34	O 7,19
		Tr.	87,04	5,87	7,48

Synthèse

Nous décrivons successivement les différentes étapes qui nous ont permis d'atteindre le méthyl-9 propionyl-9 fluorène et que nous avons schématisées page 30.

a) Acide fluorène-9 carboxylique (51) (IX) - Le n-butyllithium était préparé à partir de 4,3 g (0,62 mole) de lithium et 34 g (0,25 mole) de bromure de n-butyle sous atmosphère d'azote suivant le processus classique (106). La solution de n-butyllithium, maintenue à basse température dans un mélange glace sel et toujours sous atmosphère d'azote, est ajoutée par petites portions au moyen d'une ampoule à brome dans un ballon de 1 litre, placé sous atmosphère d'azote, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur et contenant 33,2 g de fluorène (0,2 mole) et 200 cm³ d'éther anhydre. Ce ballon est maintenu à basse température dans la neige carbonique. Au fur et à mesure de l'ajout de la solution de n-butyllithium le mélange se colore et la température s'élève. Quand l'addition est terminée on chauffe sous reflux 1 heure et demie puis on refroidit le ballon dans un mélange glace sel et on verse son contenu sur de la neige carbonique additionnée d'un peu d'éther et contenue dans un bécher refroidi lui-même dans un mélange glace sel. Le mélange s'épaissit peu à peu en se décolorant.

Après 12 heures de repos on ajoute de l'eau et on extrait à l'éther. Cet éther dissout, en particulier, le fluorène qui n'a pas réagi. Les eaux, presque incolores, sont acidifiées. Il se forme un abondant précipité blanc laiteux. On extrait à l'éther. Cet éther est séché sur sulfate de sodium, puis chassé. Le résidu (25 g) a un point de fusion F. 224-6°. Cet acide sera utilisé tel que pour l'estérification. Un échantillon est recristallisé dans l'alcool. On l'obtient ainsi sous forme de fines aiguilles blanches qui fondent en se sublimant à 225-6°. Rendement 60 %.

Si la réaction est faite sur des quantités plus importantes le rendement diminue.

Analyse :	C ₁₄ H ₁₀ O ₂	Calc. %	C 79,98	H 4,79	O 15,22
		Tr.	79,92	5,03	15,35

b) Fluorène-9 carboxylate de méthyle (X) - Un mélange de 20 g d'acide (IX) 280 cm³ de méthanol et 2,5 cm³ d'acide sulfurique sont chauffés à reflux pendant 4 heures. On chasse alors la plus grande partie du méthanol,

on neutralise par la soude et on extrait à l'éther. On lave l'éther à l'eau puis on le sèche et on le chasse. Le résidu est distillé. Sous 0,5 mm à 155-6° on obtient 20 g d'un distillat jaune clair qui cristallise rapidement si on ajoute un peu de méthanol. On recristallise dans le méthanol F. 65-66°. Rendement 90 %.

Un échantillon après deux recristallisations dans le méthanol fond à 67°.

c) Méthyl-9 fluorène-9 carboxylate de méthyle (XI) - Nous utilisons le processus de Bavin (52). Une solution de méthanolate de sodium est préparée à partir de 7 g (0,30 mole) de sodium et de 185 cm³ de méthanol dans un ballon de 1 litre protégé de l'humidité par un tube à chlorure de calcium.

On ajoute 16,7 g (0,075 mole) de l'ester précédemment préparé. Il se dissout en donnant une fluorescence bleue puis rapidement la solution brunit. On ajoute aussitôt 37 cm³ (0,38 mole) d'iodure de méthyle. La solution se décolore immédiatement en jaune clair. Après un repos de 12 heures, 10 g de cristaux larges et incolores se sont déposés F. 109°. Après séparation de ces cristaux on concentre la solution pour éliminer la plus grande partie du méthanol. On extrait à l'éther. L'éther est lavé à l'eau, séché sur sulfate de sodium puis chassé. On obtient encore ainsi 8 g de cristaux F. 105-106°. Après recristallisation dans le méthanol, il fond à 108°. Le rendement est pratiquement quantitatif.

Analyse	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	Calc. %	C 80,64	H 5,92	O 13,43
		Tr.	80,84	6,03	13,51

d) Acide méthyl-9 fluorène-9 carboxylique (XII) - Des essais d'hydrolyse du méthyl-9 fluorène-9 carboxylate de méthyle (XI) par la potasse méthanolique ont donné des résultats décevants. Nous opérons comme suit :

Un mélange de 21 g d'ester, 30 g de soude en pastilles, dissouts dans quelques cm³ d'eau et additionnés de 200 cm³ de méthanol sont chauffés à reflux. L'ester se dissout immédiatement dans la solution méthanolique de soude et le mélange chauffé brunit et s'épaissit rapidement. Au bout d'une heure on élimine la plus grande partie de l'alcool en chauffant sous vide. On laisse refroidir, on ajoute de l'eau. On extrait deux fois à l'éther. Cet éther, lavé à l'eau, séché sur sulfate de sodium et chassé, laisse en résidu 0,7 g d'un produit fondant vers 43° qui après recristallisations dans le méthanol fond à 45-46°. Le point de fusion du mélange avec du méthyl-9 fluorène(*) n'accuse aucune dépression. Rendement obtenu en méthyl-9 fluorène : 5 % environ.

Les eaux sont acidifiées. Il se forme un abondant précipité blanc. On extrait à l'éther, on lave avec une solution saturée de chlorure de sodium, on sèche sur chlorure de calcium, et on chasse l'éther. On obtient ainsi 14 g d'acide pur et blanc. F. 166° (Litt. F. 166°) Rendement : 75 %.

Analyse :	C ₁₅ H ₁₂ O ₂	Calc. %	C 80,33	H 5,39	O 14,27
		Tr.	80,00	5,55	13,92

(*) Un échantillon de méthyl-9 fluorène a été préparé par la méthode de Greenhow (26) en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le fluorényl-9 sodium.

e) Méthyl-9 propionyl-9 fluorène (XIV)

1) Essai par l'intermédiaire des organo-lithiens

On n'a pas obtenu le résultat escompté. A la solution étherée d'éthylate de lithium préparée suivant la méthode classique (106) et maintenue sous azote et à basse température on ajoute par petites portions l'acide finement pilé. Au début l'acide se dissout bien en provoquant un bouillonnement puis brusquement l'ajout d'une nouvelle petite quantité d'acide provoque la formation d'un louche gris bleu qui va en s'intensifiant et subsistera après 12 heures de repos et une heure de reflux. On décompose à l'eau. On sépare la couche étherée et on y joint l'éther d'extraction des eaux. On sèche les éthers sur sulfate de sodium et on les chasse. On obtient un faible résidu huileux qui cristallise au bout de 2 mois en cristaux blancs. F. 130°. On recristallise dans l'éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant. F. 147°. L'analyse ne correspond pas à celle de la cétone attendue.

Analyse : Trouvé % C 79,41 H 5,38 O 15,29

Le spectre infrarouge semble correspondre à celui d'un alcool (3520 cm⁻¹).

Par acidification des eaux on récupère pratiquement tout l'acide.

Le résultat n'est pas meilleur si on ajoute la solution étherée du lithium à la solution étherée de l'acide.

2) Obtention par action du bromure d'éthyl-magnésium sur le chlorure de l'acide méthyl-9 fluorène carboxylique.

α) Préparation du chlorure d'acide (XIII)

Dans un claisen de 50 cm³ dont la tubulure est protégée de l'humidité par un tube à chlorure de calcium on introduit 12 g (0,034 mole) d'acide (F. 166°) un peu d'éther anhydre, 8,33 g (0,07 mole) de chlorure de thionyle et deux gouttes de pyridine. Ce mélange provoque un léger échauffement et une partie du produit se dissout. On laisse au repos 3 heures en agitant de temps en temps, puis, tout l'acide n'ayant pas réagi, on chauffe légèrement vers 50° dans un bain d'eau pendant quelques minutes. Très rapidement l'acide se dissout, alors, complètement. On chasse sous vide puis en chauffant légèrement l'éther et l'excès de chlorure de thionyle. Le chlorure d'acide cristallise en cristaux longs et blancs dont le point de fusion brut est de 80°. On l'utilise ainsi pour la suite de la synthèse.

β) Réaction avec le bromure d'éthyl-magnésium

On prépare une solution étherée de bromure d'éthylmagnésium à partir de 7,63 g (0,07 mole) de bromure d'éthyle et 1,68 g (0,07 mole) de magnésium. Cette solution refroidie à -5° et maintenue sous azote est ajoutée goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome à un ballon muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et contenant le chlorure d'acide précédemment obtenu ainsi que 0,05 g de chlorure cuivreux. Ce ballon est lui aussi maintenu sous atmosphère d'azote et refroidi à une température de -10°. L'ajout de la solution magnésienne provoque un léger bouillonnement. Le mélange s'éclaircit peu à peu en s'épaississant. On laisse sous azote 12 heures puis on chauffe 1 heure à reflux en agitant. On refroidit alors à 0° et on décompose par une solution glacée de chlorure d'ammonium.

On sépare la couche étherée. On extrait les eaux à l'éther et on joint cet éther aux précédents. On lave les éthers à l'acide chlorhydrique dilué, à l'eau et à la soude pour éliminer l'acide qui n'a pas réagi, (par acidification de ces eaux de lavage, on peut ainsi récupérer 3,8 g de l'acide de départ) et enfin à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et on chasse l'éther. Le résidu est distillé sous 0,2 mm et permet de séparer :

- 5 g d'un liquide jaune clair bouillant entre 145-150°.

- des produits visqueux brun clair de point d'ébullition supérieur à 180°, et dont l'étude ne sera pas approfondie.

La portion Eb_{0,2} 145-150° cristallise dans l'éther de pétrole en un produit blanc dont le point de fusion brut est de 80-82°. Ceci correspond à un mélange qu'il est difficile de séparer par cristallisation fractionnée (après 6 recristallisations consécutives dans l'éther de pétrole, on ne peut être assuré de la pureté du produit isolé). On y renonce donc et on fait la séparation par chromatographie sur colonne d'alumine(*). On sépare ainsi deux produits différents élués l'un après l'autre par un mélange (1/1) éther de pétrole, benzène. On les purifie par plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole.

Le premier produit élué se présente sous forme de fines aiguilles blanches F. 138°.

Analyse :	C ₁₁ H ₁₆ O	Calc. %	C 86,40	H 6,83	O 6,77
		Tr.	86,09	7,04	6,70

Le spectre ultraviolet est très semblable à celui de l'éthyl-9 acétyl-9 fluorène. Son spectre infrarouge décèle nettement la présence d'un carbonyle (à 1724 cm⁻¹).

On tente de faire l'oxime de ce produit. On chauffe à reflux pendant 4 heures un mélange de 0,1 g de produit, 0,1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 2 cm³ d'alcool absolu, 2 cm³ de pyridine. Au bout de ce temps l'oxime ne s'est pas faite et on recommence en prolongeant le reflux pendant 48 heures. On obtient alors par recristallisation dans l'éther de pétrole de beaux cristaux. F. 149-150°, qui correspondent à l'oxime du méthyl-9 propionyl-9 fluorène.

Analyse :	C ₁₁ H ₁₇ NO	Calc. %	N 5,57	Tr. 5,42
-----------	------------------------------------	---------	--------	----------

Le rendement est très faible : 14 %.

Le deuxième produit élué ensuite fond, après recristallisations dans l'éther de pétrole jusqu'à point fixe, à 86-87°.

Son spectre infrarouge présente la bande caractéristique des hydroxyles à 3623 cm⁻¹, mais pas celle des carbonyles. De plus son analyse correspond à celle du méthyl-9 fluorényl-9 éthyl carbinol.

(*) Nous utilisons la technique de remplissage dans l'éther de pétrole selon le mode humide indiqué par Lederer (67).

Analyse	$C_{17}H_{18}O$	Calc. %	C 85,67	H 7,61	O 6,71
		Tr.	85,57	7,46	6,79

Nous concluons donc qu'il s'agit de l'alcool de réduction de la cétone cherchée. Le rendement de la réaction en cet alcool est de 30 %.

CHAPITRE II

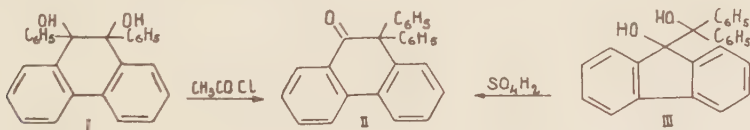
SYNTHÈSES ET IDENTIFICATIONS DE PHÉNANTHRONES GEM-DISUBSTITUÉES

Certaines des cétones phénanthréniques auxquelles pouvaient conduire par transposition les cétones fluoréniques envisagées au chapitre précédent étaient déjà connues en particulier les diméthyl, diéthyl, diphényl-10,10 et méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone. Nous avons adopté pour les obtenir les modes de préparation connus.

Par contre nous ne nous sommes pas intéressés à la synthèse des phénanthrones gem-disubstituées qui n'étaient pas signalées dans la littérature : en effet le problème qui se posait était moins la synthèse de phénanthrones nouvelles que l'identification de celles que nous pouvions éventuellement obtenir par transposition de cétones fluoréniques. Or l'étude des cétones phénanthréniques que nous avons pu synthétiser fait apparaître l'identité de leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet. Cette propriété pouvait être un moyen d'identification facile des phénanthrones gem-disubstituées. Avant d'aborder l'étude de ces spectres ultraviolets et d'en donner une interprétation nous indiquerons les modes de synthèse que nous avons utilisés pour les cétones phénanthréniques indiquées ci-dessus.

I - SYNTHESE DE QUELQUES PHENANTHRONES GEM-DISUBSTITUEES -

a) Diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone - Acree (54) a montré que le produit obtenu par déshydratation du diphényl-9,10 dihydroxy-9,10 dihydro-9,10 phénanthrène (I) au moyen de chlorure d'acétyle était la diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone (II) (*). D'autre part, Meerwein (47) a établi que l'on obtient la même cétone par transposition pinacolique de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol (III) au moyen de l'acide sulfurique.



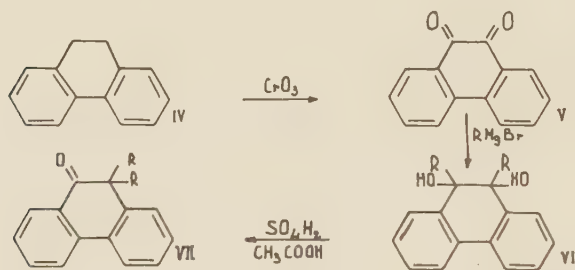
(*) En effet en traitant ce produit par la potasse alcoolique, cet auteur obtient l'acide o'-diphényl méthyl o-phényl benzoïque (C₆H₅)₂ CH-C₆H₅ - C₆H₅ - COOH.

Comme nous devons être amenés dans la suite de notre travail à synthétiser l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphenyl carbinol (III), c'est ce deuxième procédé que nous avons utilisé pour l'obtention de la diphenyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone. L'opération se fait avec un rendement de 75 %. Nous n'avons pu obtenir l'oxime de cette cétone même en utilisant la méthode à la pyridine après 48 heures de reflux. Cependant elle présente une bande d'absorption dans l'infrarouge, située à 1686 cm^{-1} et caractéristique d'un carbonyle conjugué.

A côté de la diphenyl-9,10 dihydro-9,10 phénanthrone nous avons séparé 5 % de phényl-9 benzoyl-9 fluorène.

b) Dialcoyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone - Nous avons synthétisé les diméthyl et diéthyl-9,10 dihydro-9,10 phénanthrone, d'après la méthode indiquée pour la première fois par Zincke (55).

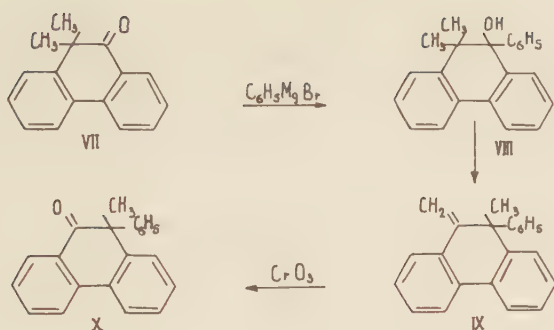
Le processus suivi est indiqué sur le schéma suivant.



La phénanthraquinone (V) obtenue par oxydation du phénanthrène (IV) (56) conduit par action des organomagnésiens convenables aux phénanthrène diols (VI). Leur déshydratation par un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique donne les cétones cherchées (VII) dont la constitution a été établie par Meerwein (47) qui obtient par fusion à la potasse de la diméthyl-9,10 dihydro-9,10 phénanthrone, l'acide o'-isopropyl o-phénylbenzoïque.

Le rendement de l'opération est de 83 % pour la diméthyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone mais il est de 57 % seulement pour la diéthyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone. Bien qu'effectuée dans les mêmes conditions que pour le glycol diméthylé la déshydratation dans ce cas n'est pas complète : 22 % de glycol restent inchangés. Signalons de plus que Griegee (57) qui utilise la même méthode, n'a pu obtenir cette dernière cétone que sous forme d'huile. Nous avons eu aussi des difficultés pour la cristallisation : après purification par élution sur colonne d'alumine elle ne cristallise qu'au bout de plusieurs mois.

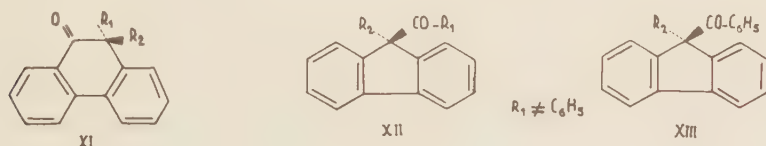
c) Méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone - Cette cétone a été synthétisée par Shriner (58). Nous avons adopté le mode de préparation proposé par cet auteur et dont nous indiquons ci-après le schéma.



L'action du bromure de phényl magnésium sur la diméthyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone (VII) conduit dans un bon rendement au diméthyl-10,10 phényl-9 hydroxy-9 dihydro-9,10 phénanthrène (VIII). Nous avons obtenu le méthyl-9 phényl-9 méthylène-10 dihydro-9,10 phénanthrène (IX) par simple distillation de cet alcool (VIII) et non comme Shriner par action du chlorure d'acétyle. Enfin, l'oxydation de ce carbure par l'anhydride chromique permet l'obtention de la méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone (X)

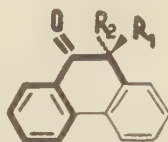
II - ETUDE COMPAREE DES SPECTRES D'ABSORPTION ULTRAVIOLETS DES CETONES FLUORENIQUES(*) -

Comme nous l'avons déjà indiqué au début de ce chapitre nous étions moins intéressés par la synthèse de phénanthrones nouvelles que par l'identification de celles qui pouvaient se former par transposition des cétones fluoréniques que nous voulions étudier. Ayant constaté que les spectres d'absorption ultraviolets des cétones phénanthréniques que nous avons synthétisées étaient analogues (voir tableau VI) nous nous sommes demandés si l'examen de ces spectres n'apporteraient pas le moyen d'identification cherché. La caractérisation de phénanthrones dans un mélange contenant des cétones fluoréniques ne pouvait se faire que si d'une part l'analogie constatée s'étendait à toutes les cétones phénanthréniques de type XI et si d'autre part les spectres des cétones fluoréniques isomères de type XII et XIII étaient, dans chaque cas, suffisamment différents des précédents pour nous permettre de les en distinguer.



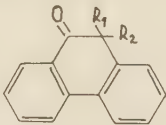
(*) Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur Casadevall toute notre reconnaissance pour sa très large contribution dans l'interprétation de ces spectres.

Examinons la formule générale XI des cétones phénanthréniqes ou R_1 et R_2 peuvent être des radicaux méthyle, éthyle, isopropyle ou phényle. Ces cétones peuvent être considérées comme des acétophénones substituées comportant un phényle en ortho du carbonyle ainsi que le montre le schéma ci-dessous où nous avons représenté en traits plus épais ce qui constitue l'acétophénone substituée.



On doit donc trouver pour ces cétones un spectre d'absorption très voisin de celui de l'acétophénone. C'est bien ce que nous constatons, l'examen du tableau VI montre qu'il existe une grande analogie entre le spectre de l'acétophénone et ceux des cétones phénanthréniqes que nous avons synthétisées.

Tableau VI
Comparaison des spectres d'absorption ultraviolets
de l'acétophénone et des cétones phénanthréniqes

	Longueurs d'ondes en mμ (log ε max. entre parenthèses) solvant : alcool			
$R_1 = C_6H_5$ $R_2 = C_6H_5$	219,5(4,50)	245(4,49)		327(3,51)
CH ₃ C ₆ H ₅	217(4,40)	243(4,47)	270(3,95)	328(3,51)
CH ₃ CH ₃	214(4,31)	242(4,44)	276(4,03)	327(3,53)
C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	214(4,40)	242(4,47)	275(4,03)	330(3,59)
Acétophénone (59)		244(4,2)	278(3,0)	319(1,7)

Le léger effet bathochrome et l'effet hyperchrome constatés par rapport au spectre de l'acétophénone pour les grandes longueurs d'onde peuvent être dus à la conjugaison entre le carbonyle et le deuxième noyau phényle schématisée ci-dessous :



Les cétones phénanthréniques que nous n'avons pas synthétisées et que nous pouvions aussi obtenir par transposition des cétones fluoréniques (c'est-à-dire les éthyl-10 phényl-10, éthyl-10 méthyl-10, isopropyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone) ne diffèrent de celles que nous avons synthétisées que par des radicaux alcoylés (voir tableau VI). Elles représentent encore des acétophénones substituées et doivent donc avoir des spectres ultraviolets analogues à celui de l'acétophénone.

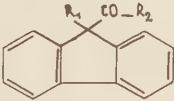
Examinons maintenant comment peuvent se présenter les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des cétones fluoréniques isomères. Nous devons distinguer les alcoylcétones (XII) des phénylcétones (XIII).

Dans les alcoylcétones (XII) le fluorène est lié à des chromophores simples. Dans ce cas il est connu (42, 44) que l'absorption du système fluorénique n'est guère altérée. Ceci n'est pas surprenant puisque d'une part il ne peut y avoir conjugaison entre ces substituants et les noyaux phénylés du fluorène (non coplanéité du noyau fluorénique et des substituants du C₉, effets d'isolement de ces derniers par le C₉ du fluorène) et que d'autre part l'absorption d'un chromophore simple est négligeable par rapport à celle du fluorène (l'absorption maxima du fluorène est égale à 17.800 tandis que celle du carbonyle dans l'acétone par exemple est de 18,6 et celle du benzène de 230 (59)) .

L'examen du tableau VII nous permet en effet de constater la grande analogie qui existe entre le spectre du fluorène et ceux des fluorényl-9 alcoyl cétones (XII).

Tableau VII

Comparaison entre les spectres d'absorption ultraviolets des fluorényl-9 alcoyl cétones et du fluorène

		Longueurs d'ondes en mμ (log ε max. entre parenthèses) solvant : alcool			
R ₁ =C ₆ H ₅	R ₂ =CH ₃	217(4, 42)	269(4, 19)		303(3, 54)
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	217(4, 41)	269(4, 18)		303(3, 56)
C ₆ H ₅	CH< CH₃ CH₃	217(4, 41)	268, 5(4, 19)		303(3, 50)
CH ₃	CH ₃	212(4, 46)	268(4, 33)	292(3, 88)	305(3, 88)
CH ₃	C ₂ H ₅	212(4, 49)	268(4, 32)	292(3, 93)	304(3, 93)
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	212(4, 48)	268(4, 33)	292(3, 92)	305(3, 92)
C ₂ H ₅	CH ₃	212(4, 52)	269(4, 35)	292(3, 92)	304(3, 92)
Fluorène (32)		216*(4, 11)	262(4, 25)	289(3, 80)	300(4, 00)

* Ce maximum a été repéré par nos soins.

Par contre les benzoyl-9 fluorènes (XIII) se présentent aussi comme des acétophénones substituées par un noyau fluorénique. Or l'acétophénone et le fluorène ont des spectres nettement différents mais avec des coefficients d'absorption d'importance analogue comme ceci ressort du tableau ci-dessous :

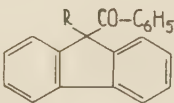
Longueurs d'ondes en $m\mu$ ($\log \epsilon$ max. entre parenthèses)

Acétophénone (59)	244(4, 2)	278(3, 0)	319(1, 7)
Fluorène (32)	262(4, 25)	289(3, 8)	300(4, 0)

On pouvait donc s'attendre, à condition que l'effet d'isolement du C_9 soit suffisant, à avoir pour les benzoyl-9 fluorènes un spectre qui serait la superposition de celui de l'acétophénone et de celui du fluorène. Or il n'en est rien. L'examen du tableau VIII montre que les benzoyl-9 fluorènes ont des spectres d'absorption très comparables à celui du fluorène. Seul un léger épaulement de 324 à 329 $m\mu$ (voir figure 5) correspond peut être au dernier des maxima de l'acétophénone.

Tableau VIII

Comparaison entre les spectres d'absorption ultraviolets des benzoyl-9 fluorènes et du fluorène

	Longueurs d'ondes en $m\mu$ ($\log \epsilon$ max. entre parenthèses) Solvant : Alcool			
R = H	215(4, 41)	250(4, 38)	289(3, 85)	299(3, 80)
CH ₃	216(4, 43)	256(4, 35)	290(3, 81)	300(3, 78)
C ₂ H ₅	218(4, 41)	256(4, 32)	290(3, 80)	300(3, 73)
CH<CH ₃ CH ₃	213(4, 51)	258(4, 32)	292(3, 85)	305(3, 72)
C ₆ H ₅	219(4, 51)	255(4, 31)		304(3, 65)
Fluorène	216(4, 11)	262(4, 25)	289(3, 80)	300(4, 0)

Si dans le spectre des benzoyl-9 fluorènes apparaît seulement le spectre du fluorène c'est que ces cétones ne peuvent être considérées du point de vue des phénomènes de conjugaison comme des acétophénones substituées. Il doit donc y avoir dans la partie de la molécule correspondant à l'acétophénone substituée empêchement à la conjugaison entre le carbonyle et le noyau phényle. La construction du modèle moléculaire des benzoyl-9 fluorène permet en effet de constater que seul le plan de symétrie du noyau fluorénique perpendiculaire à ce dernier pourrait contenir à la fois le phényle et le carbonyle. Mais les interactions d'atomes non directement liés entre le phényle et le noyau fluorénique deviennent alors très importantes. Aussi cette disposition paraît-elle tout à fait improbable. Ceci est visible sur la figure 3 où

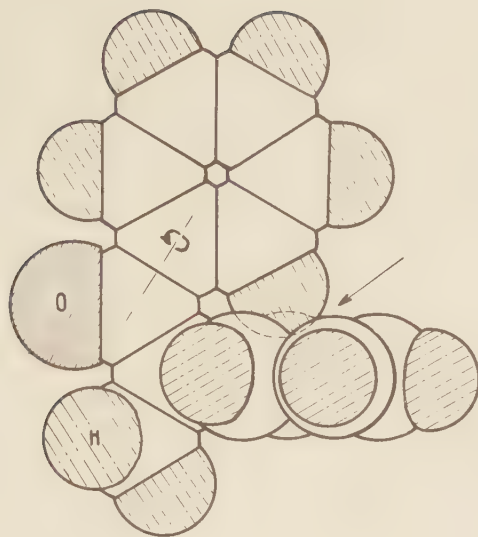


Figure 3 - Le noyau phényle et le groupement carbonyle sont coplanaires mais l'encombrement au niveau de la flèche rend cette conformation peu probable.

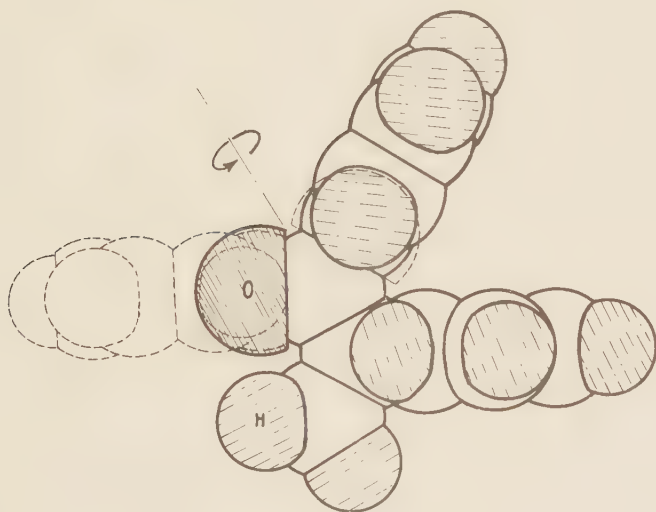


Figure 4 - La conformation représentée en traits pleins se déduit de celle indiquée figure 3 par la rotation du noyau phényle autour du carbone porteur de l'oxygène. La conformation dessinée en pointillés se déduit de la précédente par rotation de ce même noyau autour du C₆. Dans ces deux conformations, qui sont les plus vraisemblables, le phényle et le carbonyle ne sont plus coplanaires.

nous avons représenté une molécule ayant une telle conformation. On peut en effet noter, l'encombrement important qui existe alors dans la direction de la flèche entre le noyau phényle et le plan du noyau fluorénique. Ce n'est que lorsque le plan du noyau phényle et celui de la liaison carbonyle sont perpendiculaires que ces interactions de non liaison deviennent négligeables, comme on peut en juger sur la figure 4 où nous avons indiqué les deux positions possibles du noyau phényle par rapport au noyau fluorénique. Mais dans de telles conformations aucune conjugaison entre le carbonyle et le phényle n'est possible et le spectre observé doit rester analogue à celui du fluorène.

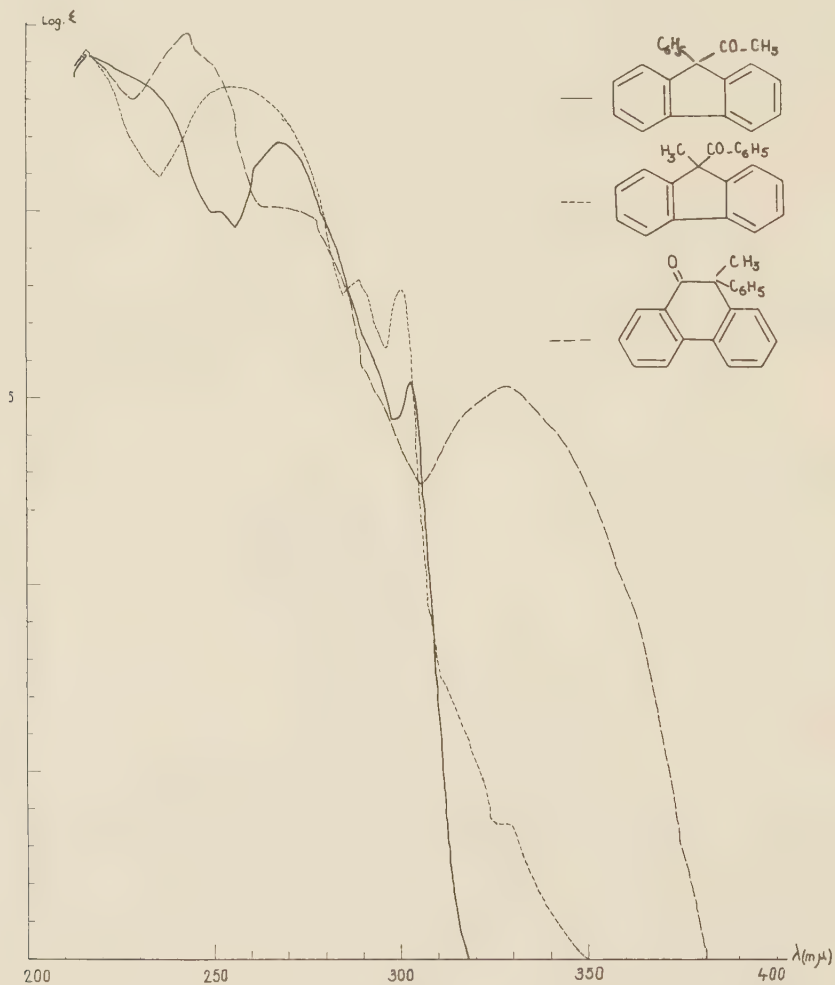


Figure 5 - Comparaison des spectres ultraviolets de la méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone, du méthyl-9 benzoyl-9 fluorène et du phényl-9 acétyl-9 fluorène.

Il résulte de tout ceci que d'une part les phénanthrones-10,10 disubstituées possèdent un spectre d'absorption ultraviolet très semblable à celui de l'acétophénone et que d'autre part les spectres d'absorption ultraviolets des cétones fluoréniques seront semblables à celui du fluorène. Comme nous avons déjà indiqué plus haut que les spectres de l'acétophénone et du fluorène sont très différents, il nous sera facile de distinguer par l'examen du spectre d'absorption une cétone phénanthrénique d'une cétone fluorénique ainsi que le montre la figure 5 sur laquelle nous avons indiqué à titre d'exemple les spectres d'absorption des trois cétones isomères suivantes :

- la méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone,
- le méthyl-9 benzoyl-9 fluorène,
- le phényl-9 acétyl-9 fluorène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I - PHENANTHRAQUINONE (V) -

Nous la préparons par oxydation chromique du phénanthrène suivant la méthode de Wendland (56).

Dans un ballon de 3 litres muni d'un réfrigérant, d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on place 100 g (0,56 mole) de phénanthrène, 210 g (2,1 mole) d'acide chromique et 1 litre d'eau. On agite et on ajoute avec soin 450 cm³ d'acide sulfurique concentré dans la suspension de façon à maintenir une douce ébullition, puis 210 g d'acide chromique dissouts dans 500 cm³ d'eau avec les précautions d'usage. Le mélange résultant est chauffé à l'ébullition sous reflux pendant 20 minutes.

On laisse revenir le mélange réactionnel à la température ambiante, on le verse dans un égal volume d'eau et on refroidit à 10° dans un bain de glace. Le précipité brut est séparé par filtration, lavé à l'eau froide, puis à l'eau bouillante, pour enlever l'acide diphényle dicarboxylique -2,2'.

On purifie la phénanthraquinone par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite : après traitement du précipité à l'eau bouillante on le dissout par épuisement dans une solution de bisulfite de sodium à 40 % portée à 50° environ.

La phénanthraquinone est régénérée de cette solution par ajout d'une solution concentrée de carbonate de soude. Elle est alors essorée et lavée à l'eau froide, puis recristallisée dans de l'alcool à 95° (l'emploi d'un soxhlet facilite cette dernière opération, la phénanthraquinone étant peu soluble dans l'alcool). On obtient ainsi la phénanthraquinone pure F. 204-5°. Le rendement n'est pas supérieur à 40 %.

II - PREPARATION DES PHENANTHRENE DIOLS (VI) -

a) Diméthyl-9,10 dihydro-9,10 phénanthrène diols 9,10 - Dans un ballon à fond rond de 500 cm³ muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'une ampoule à brome on prépare l'iodure de méthylmagnésium à partir de 6,13 g (0,27 mole) de magnésium et 40 g (0,28 mole) d'iodure de méthyle, dans 125 cm³ d'éther anhydre. On remplace alors l'ampoule à brome par un tube de caoutchouc bien sec muni de pinces et relié à un petit erlen contenant 20 g (0,096 mole) de phénanthraquinone. On ajoute cette dernière par petites portions à travers le tube de caoutchouc à la combinaison magnésienne refroidie dans de la glace. Quand toute la phénanthraquinone a été ajoutée on chauffe à reflux 1 heure puis on chasse l'éther et on ajoute du benzène anhydre.

On chauffe à reflux pendant 2 heures. On jette alors le mélange réactionnel sur de la glace. La solution benzénique qui était marron clair devient bleu vert et très visqueuse. On ajoute de l'acide sulfurique 10 % jusqu'à décoloration de cette solution. On sépare la couche benzénique et on y joint l'éther provenant de l'extraction des eaux. On lave à l'eau, à la soude 2 % puis à l'eau jusqu'à neutralité, on sèche sur sulfate de sodium et on filtre. On porte alors la solution à l'ébullition avec de l'acticarbone S.A. 457 et des copeaux de cuivre pendant une dizaine de minutes. On filtre, on chasse l'éther puis le benzène sous vide. Le produit brut, rougeâtre, fond à 152-154°. Après deux recristallisations dans le benzène et traitement à l'acticarbone on obtient le glycol sous forme de cristaux blancs durs F. 162-163°. Le rendement en produit pur n'est que de 57 %.

Analyse :	Calc. %	C 79,97	H 6,71	O 13,31
	Tr.	79,79	6,72	13,23

b) Diéthyl-9,10 dihydro-9,10 phénanthrène diols-9,10 - On suit exactement la même technique que pour le glycol diméthylé. On le purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole. Ce glycol fond par projection sur le bain de mercure à partir de 80°, mais il recristallise pour fondre et rester fondu à 120° seulement. (Rétention probable de solvant). Le rendement est de 70 %.

III - DIALCOYL-10,10 - DIHYDRO-9,10 - PHENANTHRONE -(VII) -

a) Diméthyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone - 11,5 g de glycol sont dissouts à chaud dans 40 cm³ d'acide acétique glacial. On ajoute doucement 4 cm³ d'acide sulfurique. On jette dans l'eau. Un trouble blanc et des gouttes huileuses apparaissent. On extrait à l'éther. On lave à l'eau puis avec une solution de soude à 2 %, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium. On chasse l'éther. Par distillation on obtient 10 g d'un produit blanc Eb_{0,5mm} : 168-170° qui cristallise rapidement. Malgré plusieurs recristallisations dans l'alcool 95° puis dans l'éther de pétrole, on ne peut obtenir un point de fusion supérieur à 61° alors que Zincke (55) indiquait 74°. Rendement : 83 %.

Analyse :	C ₁₆ H ₁₄ O	Calc. %	C 86,45	H 6,34	O 7,20
		Tr.	86,17	6,33	7,41

Bande d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge 1684 cm⁻¹.

b) Diéthyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone - On suit la même technique que pour la cétone diméthylée. On recristallise le résidu de l'opération dans l'acide acétique et on sépare ainsi 22 % de glycol inchangé puis, après adsorption sur colonne d'alumine et élution par l'éther de pétrole, la cétone sous forme huileuse.

Au bout de plusieurs mois elle cristallise. On la purifie par recristallisation dans l'alcool dilué F. 64 65°. Rendement 57 %.

Analyse :	C ₁₈ H ₁₈ O	Calc. %	C 86,30	H 7,25
		Tr.	85,90	7,37

Bande d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1669 cm⁻¹.

IV - DIPHENYL-10,10 DIHYDRO-9,10 PHENANTHRONE (II) -

4 g d'hydroxy-9 fluorényl-9 diphenylcarbinol (voir synthèse p. 85) finement pilés sont dissous peu à peu dans 50 g d'acide sulfurique concentré, maintenus à 0° dans de la glace. Le glycol se dissout lentement avec une coloration rouge foncé. Quand tout le glycol est dissout on jette la solution sur de la glace pilée. Elle se décolore instantanément.

On extrait par un mélange éther-benzène. On lave à l'eau jusqu'à neutralité, on sèche sur sulfate de sodium et on chasse les solvants. Le résidu est recristallisé dans un mélange alcool acétone. Par cristallisation fractionnée dans ces solvants, on sépare:

- 0,2 g de produit F. 168° dont le point de fusion du mélange avec le phényl-9 benzoyl-9 fluorène préparé directement n'accuse aucune dépression (rendement 5 %).

- 2,83 g du produit F. 196°5 qui correspond à la phénanthraquinone identifiée par Meerwein. Rendement 75 %.

Analyse :	$C_{26}H_{18}O$	Calc. %	C 90,14	H 5,23	O 4,62
		Tr.	90,06	5,22	4,81

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge 1686 cm^{-1} .

Nous n'avons pas pu obtenir l'oxime de cette cétone même par la méthode à la pyridine. Après 12 heures comme après 48 heures de reflux on récupère la cétone inchangée.

V - METHYL-10 PHENYL-10 DIHYDRO-9,10 PHENANTHRONE (X) -

Nous indiquons rapidement les étapes suivies et les rendements obtenus dans le processus de préparation dont le schéma est indiqué page 47.

a) Diméthyl-10,10 hydroxy-9 phényl-9 dihydro-9,10, phénanthrène (VIII) - Nous avons, comme Shriner (58) obtenu cet alcool par action du bromure de phényl magnésium sur la diméthyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone (VII) (voir page 55). Il se présente sous forme d'un liquide très visqueux.

$Eb_{0,3\text{ mm}}$: 195-198° Rendement : 85 %

b) Méthyl-9 phényl-9 méthylène-10 dihydro-9,10 phénanthrène (IX) - Nous avons obtenu ce carbure par simple redistillation sous 0,5 mm de l'alcool (VIII). Nous nous sommes assurés de sa constitution en vérifiant que le point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec du cétène obtenu suivant la méthode de Shriner (58) (action du chlorure d'acétyle sur ce même alcool (VIII).

Rendement : 70 % F. 88° (alcool)

Analyse :	$C_{12}H_{18}$	Calc. %	C 93,57	H 6,42
		Tr.	93,62	6,56

c) Méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone (X) - Shriner (58) a préparé cette cétone par oxydation du carbure précédent à l'aide de l'anhydride chromique en milieu acétique. La purification est pénible et nécessite plusieurs recristallisations dans l'alcool. Nous l'obtenons avec un rendement de 10 % seulement sous forme de fines aiguilles blanches F. 118°.

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge 1689 cm^{-1} .

Analyse :	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$	Calc. %	C 88,70	H 5,67	O 5,62
		Tr.	88,55	5,80	5,93

L'oxime a été obtenue par la méthode à la pyridine après 48 heures de reflux avec un rendement de 50 %. F. 212° .

Analyse :	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}$	N %	Calc. 4,68	Tr. 4,85
-----------	---------------------------------------	-----	------------	----------

Les spectres d'absorption ultraviolets ont été enregistrés en solution alcoolique soit sur un spectrophotomètre enregistreur graphispectral - Jouan - soit sur un spectrophotomètre électronique - Jobin et Yvon - Type "Maroc".

CHAPITRE III

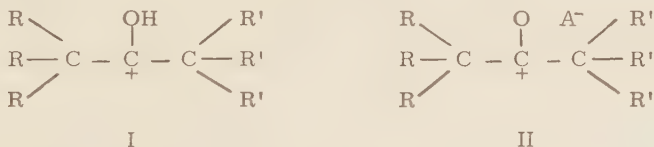
TRANSPOSITION DES CÉTONES FLUORÉNIQUES

Avant d'exposer nos résultats et d'essayer de les interpréter il est nécessaire de rappeler ce qui est actuellement connu du mécanisme général des transpositions de cétone en cétone.

I - ETUDE DU MECANISME DE LA TRANSPOSITION DE CETONE EN
CETONE -

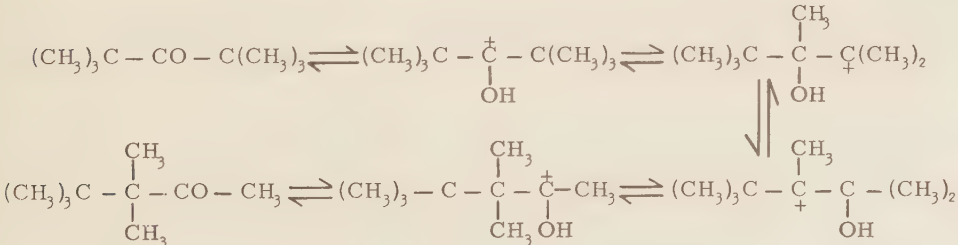
Nous avons déjà indiqué dans l'introduction que ces transpositions sont acido-catalysées et font apparaître en série acyclique une double migration entre des radicaux situés de part et d'autre de la fonction cétone.

Tous les mécanismes qui ont été proposés font intervenir la formation préalable de l'acide conjugué de la cétone (I ou II suivant que l'acide catalyseur de la réaction est un acide protonique ou non).



A partir du carbocation ainsi formé il peut y avoir transposition soit par déplacement de l'oxygène, soit par double migration de radicaux carbonés. Nous allons envisager successivement ces deux possibilités.

Plusieurs mécanismes faisant intervenir directement l'oxygène ont été imaginés. Ainsi Barton (2) avait pensé qu'il pouvait y avoir migration de l'hydroxyle sur le carbone adjacent et proposait le mécanisme suivant pour la transposition de la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3.



$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{OH} \\
 | \\
 (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}^+-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \xleftarrow{\text{OH}_2} \text{CH}_3-\text{C}^+-\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3
 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \dot{\text{C}}\text{O} - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{C}_{10}\text{H}_8} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 - \dot{\text{C}} - \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \dot{\text{C}}\text{O} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \dot{\text{C}} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

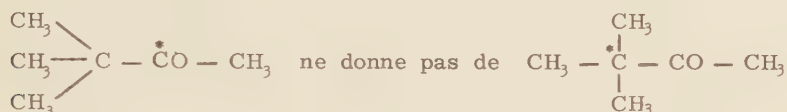
En effet, on a montré que dans les conditions de transposition des cétones, la fonction oxygène n'intervenait pas. Ainsi Barton (69) en traitant

60

la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3 ^{14}C -3 par l'acide sulfurique concentré obtient la tétraméthyl-3,3,4,4 pentanone-2 ^{14}C -2.



Plus récemment Davis et Fry (68) ont montré que la diméthyl-3,3 butanone-2 ^{14}C -2 ne se réarrangeait pas par traitement prolongé avec l'acide sulfurique concentré en diméthyl-3,3 butanone-2 ^{14}C -3 (comme nous l'avons déjà indiqué)



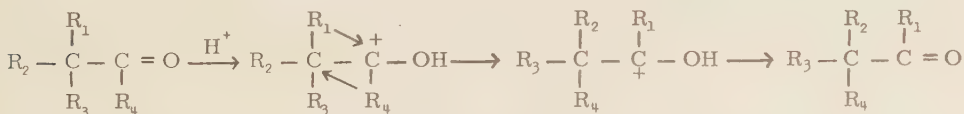
tandis que dans les mêmes conditions la diméthyl-3,3 butanone-2 ^{14}C -I se réarrangeait en diméthyl-3,3 butanone-2 ^{14}C -4 (66).



Ces travaux mettent en évidence les déplacements des radicaux carbonés dans les conditions de transposition des cétones. Aussi à l'heure actuelle pense-t-on que ces transpositions s'effectuent par double migration de radicaux carbonés situés de part et d'autre du carbonyle (Zalesskaya (70) a émis pour la première fois une hypothèse de cette sorte). On considère que le processus est intramoléculaire ce qui est justifié en particulier par une remarque de Barton (69) à propos de l'isomérisation de la tétraméthyl-2,2,4,4 pentanone-3 par l'acide sulfurique : "puisque en opérant dans le benzène on ne constate jamais la formation de toluène ou de butyl benzène, c'est que les radicaux méthyle ou t-butyle, qui sont les groupes migrants, ne sont sans doute jamais séparés de la molécule".

Il semble donc que le processus des transpositions de cétone en cétone soit le suivant : il y aurait d'abord formation d'un carbocation correspondant à l'acide conjugué de la cétone. Cet ion carbonium se réarrangerait en un carbocation isomère par le glissement d'un groupe alcoyle ou aryle. Celui-ci à son tour se transformerait en la cétone isomère par une deuxième migration d'un groupe alcoyle ou aryle (71).

Il est probable d'ailleurs que les transpositions de cétone en cétone procèdent par un mécanisme synchrone (79) et donc que ces migrations sont pratiquement simultanées. On pourrait représenter le processus ainsi :



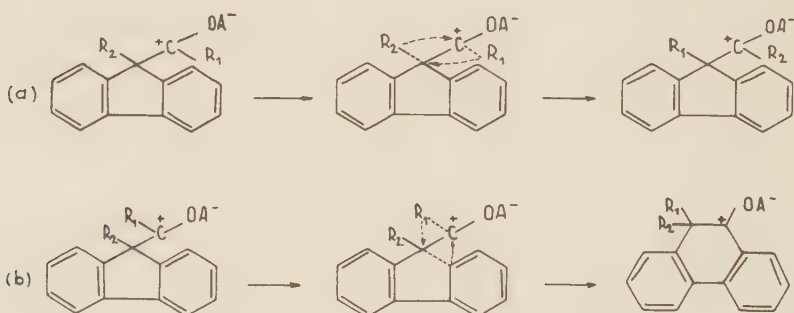
Dans la série alicyclique, comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction, Cauquil et Rouzaud ont montré que les transpositions de cétone en cétone pouvaient soit consister en un échange des radicaux liés directement ou non au cycle, soit s'accompagner d'une modification profonde de ce cycle. En effet ces auteurs ont constaté que si la méthyl-1 cyclohexyl phénylcétone conduisait à la phényl-1 cyclohexyl méthyl cétone (6),



la phényl-1 cyclopentyl phénylcétone se transposait par élargissement du noyau en diphényl-2,2 cyclohexanone (7).

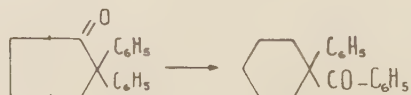


Par analogie avec ces résultats nous pouvons donc nous attendre à ce que l'acide conjugué des cétones fluoréniques conduise à la cétone isomère, soit fluorénique par le processus (a), soit phénanthrénique par le processus (b).



II - METHODE SUIVIE - EXPOSE DES RESULTATS -

Pour réaliser ces transpositions nous avons adopté les conclusions de Cauquil et Rouzaud (8,72) qui, après avoir systématiquement étudié les conditions d'isomérisation de la diphényl-2,2 cycloheptanone en phényl-1 cyclohexyl-phénylcétone,



constatent que l'emploi du chlorure d'aluminium dans le xylène à reflux permet d'atteindre le meilleur rendement.

Nous utilisons dans chaque cas, des quantités équimoléculaires de chlorure d'aluminium et de cétone et maintenons le reflux du xylène pendant 4 heures. Si au bout de ce temps aucune transposition ne s'est produite de façon tangible le reflux est prolongé pendant 48 heures et souvent les proportions de chlorure d'aluminium sont triplées. La séparation des produits résultant est faite par cristallisation fractionnée quand cela est possible ou bien par éluations successives sur colonne d'alumine. Les détails sont donnés dans la partie expérimentale.

Les produits obtenus sont identifiés par le point de fusion de leur mélange avec les cétones préparées indépendamment (voir les chapitres précédents). Le résultat global des transpositions est le suivant : la cétone de départ demeure inchangée ou bien se transpose en la dihydro-9,10 phénanthrone isomère. Cependant dans le cas des cétones pour lesquelles nous n'avions pas synthétisé les phénanthrones correspondantes c'est-à-dire :

- d'une part de l'éthyl-9 benzoyl-9 fluorène et du phényl-9 propionyl-9 fluorène,

- d'autre part de l'éthyl-9 acétyl-9 fluorène et du méthyl-9 propionyl-9 fluorène,

nous fûmes obligés d'établir la structure des produits de transposition obtenus.

Nous exposerons tout d'abord comment nous avons pu y parvenir.

1/ Structure du produit de transposition de l'éthyl-9 benzoyl-9 fluorène (III) et du phényl-9 propionyl-9 fluorène (IV).

La transposition de ces deux cétones nous a fourni le même produit (V) F. 144°5 : le mélange des composés obtenus par ces deux transpositions n'accuse aucune diminution du point de fusion.

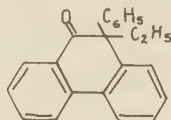


Bien que ce produit de transposition ait un point de fusion très voisin de celui de la cétone IV (F. 146°) il ne s'agit pas des mêmes produits : le point de fusion de leur mélange accuse en effet une très nette dépression.

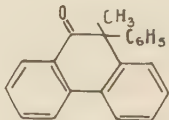
Nous n'avons pu obtenir l'oxime du produit (V) F. 144°5. Nous ne pouvons cependant douter de sa structure cétonique car son spectre infrarouge(*) présente une bande à 1681 cm^{-1} , caractéristique d'un carbonyle. D'autre part, sa composition centésimale et la mesure par cryoscopie dans le benzène de sa masse moléculaire montrent qu'il s'agit d'une cétone isomère des cétones fluoréniques initiales. Enfin l'analogie de son spectre ultraviolet et de ceux

(*) Spectre enregistré par Mlle le Professeur Josien que nous remercions bien vivement.

des autres phénanthrones gem-disubstituées (voir tableau ci-dessous) nous permet d'affirmer, d'après les conclusions du chapitre précédent, qu'il s'agit de l'éthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone.

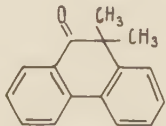


Comparaison des spectres ultraviolets de la cétone F. 144°5
et des autres cétones phénanthréniques.

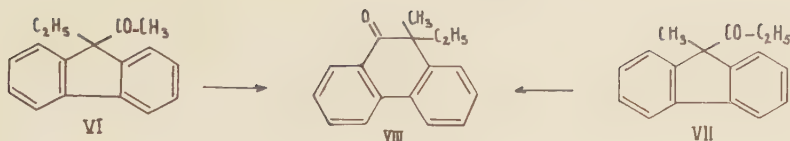
 Produit de transposition (F. 144°5)	Longueurs d'ondes en mμ (log. ε max. entre parenthèses) Solvant : alcool			
	217(4,40)	243(4,47)	270(3,95)	328(3,51)
	221(4,41)	243(4,47)	268(4,04)	331(3,54)

2) Structure du produit de transposition de l'éthyl-9 acétyl-9 fluorène (VI) et du méthyl-9 propionyl-9 fluorène (VII) -

Par transposition de ces deux cétones fluoréniques nous obtenons des produits huileux qui ne cristallisent pas, même après plusieurs purifications sur colonne d'alumine. Ce sont des produits identiques car les oximes ont le même point de fusion et le point de fusion de leur mélange n'accuse aucune dépression. Le dosage de cette oxime correspond à celui des oximes des cétones initiales. Il s'agit donc d'une cétone isomère. Son spectre est identique à celui des autres cétones phénanthréniques, comme le montre le tableau suivant :

 Produit de transposition	Longueurs d'ondes en mμ (log. ε max. entre parenthèses) Solvant : alcool			
	214(4,31)	242(4,44)	276(4,03)	327(3,53)
	212(4,35)	242(4,31)	270(4,02)	330(3,35)

Nous pouvons donc conclure que l'éthyl-9 acétyl-9 fluorène (VI) et le méthyl-9 propionyl-9 fluorène (VII) conduisent tous deux par transposition à la méthyl-10 éthyl-10 dihydro-9,10 phénanthrone (VIII).



Cette méthyl-9 éthyl-9 dihydro-9,10 phénanthrone reste huileuse. Rappelons que la diéthyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone cristallise très difficilement (voir p. 46) et que certains auteurs ne purent l'obtenir que sous forme d'huiles.

Nous avons rassemblé dans le tableau IX les résultats détaillés obtenus dans les transpositions des cétones fluoréniques que nous avons étudiées. Nous avons indiqué d'abord les phényl-9 fluorényl-9 alcoyl cétones puis les alcoyl-9 fluorényl-9 phényl cétones et enfin les alcoyl-9 fluorényl-9 alcoyl cétones.

III - DISCUSSION DES RESULTATS -

L'examen du tableau IX où sont indiqués les résultats des transpositions des cétones fluoréniques que nous avons étudiées met en relief deux faits principaux :

- d'une part quelle que soit la cétone envisagée sa transposition, si elle a lieu, conduit à la cétone phénanthrénique isomère.

- d'autre part, les cétones phényl-9 fluoréniques se transposent plus rapidement et avec un meilleur rendement que celles qui ne comportent pas de radical phényle directement lié au noyau fluorénique.

Nous nous sommes demandés si cette transposition exclusive en cétone phénanthrénique ne serait pas due à ce que la stabilité du noyau fluorénique serait moins grande que celle du noyau dihydro-9,10 phénanthrénique. Ceci semblait d'autant plus vraisemblable que l'on peut trouver dans la littérature (17, 74 à 77) de nombreux exemples d'obtention de dérivés phénanthréniques à partir de composés fluoréniques. Greenhow (26, 28) Anet (52) Bavin (31, 73a) obtiennent des carbures phénanthréniques à partir de carbures halogénés, d'alcools ou même de cétones fluoréniques. Nous avons donc effectué une étude comparative des structures du fluorène et du dihydro-9,10 phénanthrène.

Le fluorène (IX) et le dihydro-9,10 phénanthrène (X) représentent tous deux des dérivés du diphenyle (XI) ortho-ortho' pontés. Dans le fluorène le pont comporte un seul groupement méthylène tandis qu'il y en a deux dans le dihydro-9,10 phénanthrène.

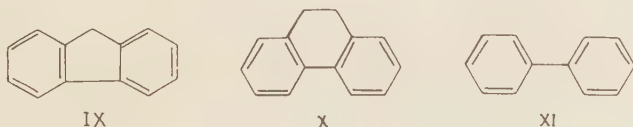
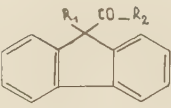
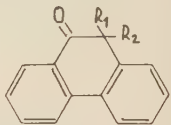


Tableau IX*

Cétones étudiées 	Conditions opératoires		Résultats	Rendements %
	Durée du reflux (en heures)	Nombre de moles de Cl ₃ Al pour 1 de cétone	Cétone initiale récupérée	
R ₁ =C ₆ H ₅ R ₂ =C ₆ H ₅	4	1		85
C ₆ H ₅ CH ₃	4	1		85
C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	4	1	6	90
C ₆ H ₅ CH<CH ₃ CH ₃	4	1	huiles non caractérisées	
R ₁ =H R ₂ =C ₆ H ₅	4	1	70	
CH ₃ C ₆ H ₅	4 48	1 3	60	7
C ₂ H ₅ C ₆ H ₅	4 48 48	1 1 3	50	7 35 40
CH<CH ₃ CH ₃ C ₆ H ₅	4 48 48	1 1 3	61 huiles non caractérisées	
R ₁ =CH ₃ R ₂ =CH ₃	4 48	1 1	90 10	40
C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	4 48	1 1	95 15	45
C ₂ H ₅ CH ₃	4 48	1 3	90 40	< 20
CH ₃ C ₂ H ₅	48		30	< 30

*Résultats en produits purs isolés rapportés à la quantité de cétone théorique.

La formation du pont doit à priori créer dans la molécule du fluorène une tension plus grande que dans la molécule du dihydro-9,10 phénanthrène.

En effet, dans le fluorène la formation du cycle à cinq chaînons ne peut s'effectuer qu'avec modification des angles des liaisons issues des noyaux aromatiques d'où l'existence d'une tension tandis que dans le dihydro-9,10 phénanthrène le pont méthylène à deux chaînons doit permettre une torsion de la molécule qui annule ou tout au moins diminue fortement la tension. D'ailleurs plusieurs auteurs (42, 81, 82) ont attribué à l'existence de la tension plus importante qui existe dans le noyau du fluorène la "structure fine" qui apparaît dans son spectre d'absorption ultraviolet et le distingue de celui du dihydro-9,10 phénanthrène. (voir figure 6).

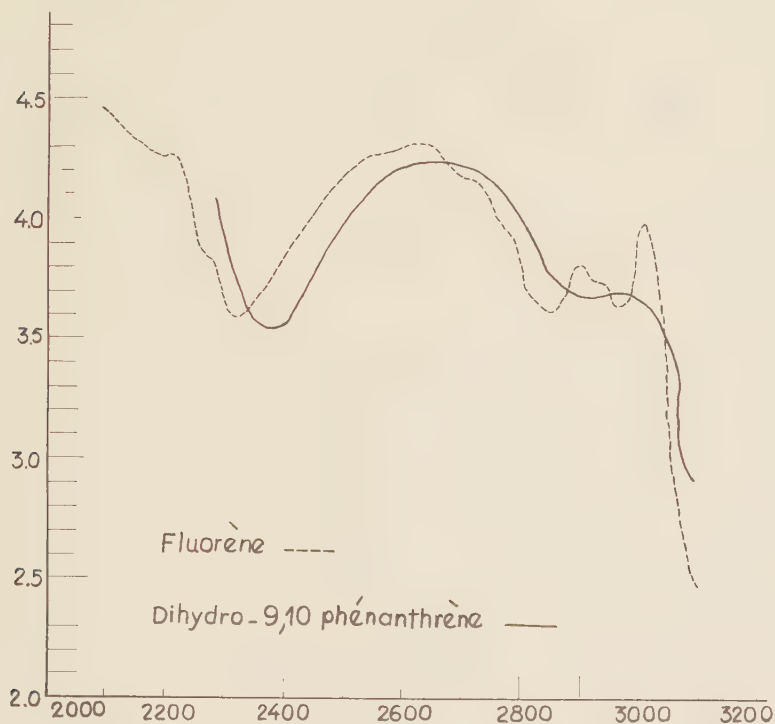


Figure 6 - Comparaison des spectres ultraviolets du fluorène et du dihydro-9,10 phénanthrène (81).

L'étude de la constitution de la molécule du fluorène permet de mieux se rendre compte de cette tension.

Dans le fluorène, les deux noyaux doivent être pratiquement dans le même plan par suite de la présence du pont méthylène (82, 83). Bien que la planéité du fluorène ait été longtemps contestée et assez récemment

encore (84) les déterminations de Burns (85) ne semblent pas laisser de doute à ce sujet. Cet auteur a déterminé avec précision, grâce à des mesures de diffraction par les rayons X les longueurs des liaisons et les angles de valence dans le fluorène. Il apparaît (voir figure 7) que dans les noyaux phényles du fluorène les longueurs des liaisons, qui varient de 1,48 Å à 1,38 Å et les angles, qui varient de 118° à 122° sont modifiés par rapport à la longueur normale des liaisons et aux angles du noyau benzénique (qui sont respectivement de 1,39 Å et 120°).

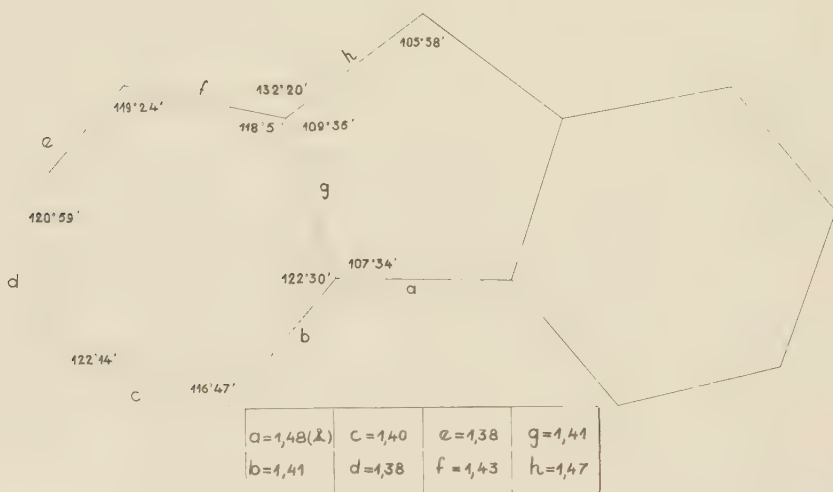


Figure 7 - Valeur des liaisons et des angles de la molécule du fluorène (86).

D'autre part les dimensions du cycle en C_5 du fluorène le distinguent nettement à la fois du cycle cyclopentanique et du cycle cyclopentadiénique entre lesquels on aurait pu penser qu'il était intermédiaire. Ceci est mis en évidence dans le tableau X où nous avons souligné les valeurs qui ne peuvent être considérées comme intermédiaires entre celles qui leur correspondent dans le cyclopentane et le cyclopentadiène.

Il résulte de ces considérations que la tension existant dans le fluorène semble se répercuter dans toute la molécule. Cependant la contrainte est particulièrement forte aux points de jonction entre les noyaux benzéniques et le pont méthylène. En effet, l'angle normal de liaison dans le noyau benzénique est de 120° alors que l'angle fh dans le fluorène est de

Tableau X*

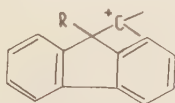
Cyclopentane	Fluorène	Cyclopentadiène
Longueurs des liaisons (en Å)		
a 1,52	a : 1,48	a : 1,46
g "	g : 1,41	g : 1,35
h "	<u>h : 1,47</u>	h : 1,53
Angles		
ag 108°	<u>ag : 107°34'</u>	ag : 110°
gh "	gh : 109°35'	gh : 109°
hh' "	hh' : 105°38'	hh' : 101°

* Les valeurs indiquées dans ce tableau ont été relevées dans Interatomic Distances (86). Les numérotations utilisées correspondent à celles indiquées sur la figure 7 pour le cycle cyclopentanique du fluorène.

$360^\circ - (118^\circ 5' + 109^\circ 35') = 132^\circ 20'$ soit $12^\circ 20'$ de plus que la valeur qui n'aurait pas créé de contrainte. La construction des modèles moléculaires permet d'ailleurs de se rendre compte de la tension qui existe dans le noyau fluorénique.

Il est au contraire facile de construire avec les modèles moléculaires la molécule du dihydro-9,10 phénanthrène. Seule apparaît une légère torsion du pont méthylène (83). Les considérations théoriques sont en accord avec cette conclusion. L'angle formé par les plans des noyaux aromatiques a été déterminé : il est d'environ 20° ce qui suffit pour maintenir les valeurs normales des angles de valence tétraédrique des atomes de carbone saturés (82, 83, 87, 88).

Si on remplace dans le modèle moléculaire du dihydro-9,10 phénanthrène l'un des atomes de carbone tétragonal par un carbone trigonal pour obtenir une représentation de la dihydro-9,10 phénanthrone la torsion de la molécule diminue sans qu'il apparaisse une tension quelconque. On conçoit donc que lorsque une molécule fluorénique comportera un atome de carbone en α du C_9 , elle aura tendance à se transformer en dérivé phénanthrénique plus stable. Rappelons cependant que la stabilité des dérivés du fluorène est grande. L'étape déterminante d'une telle transposition, quand elle se produit, semble être la formation d'un carbo-cation en α du C_9 , conduisant à une formule telle



XII

que (XII) (28, 31, 52). Ceci n'est possible que dans des conditions particulières à chaque type de dérivés considéré. Signalons enfin que dans une molécule de cette sorte certains auteurs (78, 89) pensent qu'il est possible de favoriser la rupture d'une des liaisons du C_9 avec les cycles aromatiques du fluorène par l'introduction sur ces noyaux de substituants convenables.

Toutes les considérations que nous venons de développer s'appliquent aux cétones fluoréniques dont nous avons étudié la transposition. Le chlorure d'aluminium permettant l'obtention d'un carbocation en α du C_9 du noyau du fluorène il est normal d'observer les transpositions en phénanthrones isomères plutôt que celles dans lesquelles la structure fluorénique étant conservée seule interviendrait l'échange entre R_1 et R_2 .

De plus l'isomérisation nettement plus facile des phényl-9 fluorényl-9 cétones que nous avons observée apparaît comme une justification de l'influence des effets électroniques des substituants du fluorène sur la transposition. L'augmentation de la densité électronique autour du carbone C_9 lorsqu'il est substitué par un phényle doit rendre en effet plus aisée la rupture de la liaison entre ce carbone et les noyaux aromatiques du fluorène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CONDITIONS GENERALES DES TRANSPOSITIONS

Le processus utilisé est le même pour toutes les cétones : on chauffe à reflux pendant 4 heures un mélange équimoléculaire de cétone et de chlorure d'aluminium dans le xylène (50 cm³ environ quand la transposition est étudiée sur 0,01 mole). Au bout de ce temps on détruit le chlorure d'aluminium en versant le mélange sur de la glace. On décante la couche xylénique et on extrait les eaux à l'éther. Cet éther est joint au xylène déjà séparé. On lave le mélange éther-xylène à l'eau, à la soude 5 % et à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de sodium et on chasse l'éther puis, sous vide, le xylène. Si cela est possible on distille rapidement. On reprend la portion distillée dans l'alcool et on traite cette solution à l'ébullition par de l'acticarbone S.A. 457. Les produits de la réaction sont séparés par cristallisation fractionnée. Quand ils sont trop difficilement séparables ou quand la transposition a été faite sur trop peu de produit pour qu'une séparation précise des cétones résultantes soit possible nous effectuons une chromatographie sur colonne d'alumine. Le résidu, après élimination du xylène, additionné d'éther de pétrole ou d'un peu de benzène (s'il est trop insoluble dans l'éther de pétrole), est adsorbé sur une colonne contenant, suivant la quantité de cétone mise en jeu (maximum 1 g) de 30 à 50 g d'alumine de Brockmann(*). Les éluants habituels sont utilisés. Dans l'éther de pétrole on élue successivement le xylène résiduel, puis les alcoyl-9 fluorényl-9 alcoyl cétones et leurs produits de transposition phénanthréniques. Dans les mélanges éther de pétrole-benzène les cétones fluoréniques phénylées ou benzoylées d'abord puis les cétones phénanthréniques sont éluées.

Plusieurs cétones ne subissant pas de transposition appréciable, après un reflux de 4 heures, on prolonge ce dernier pendant 48 heures, et on augmente, si besoin est, les proportions de chlorure d'aluminium.

Toutes les identifications sont faites d'après l'identité des points de fusion et vérification que ce point de fusion ne présente pas d'abaissement après mélange avec un échantillon authentique du produit à identifier, sauf pour

- la méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone,

- la méthyl-10 éthyl-10 dihydro-9,10 phénanthrone, dont nous avons démontré la structure dans la partie théorique.

(*) Nous utilisons la technique de remplissage dans l'éther de pétrole selon le mode humide indiqué par Lederer (67).

Nous indiquons rapidement ci-dessous quelques détails expérimentaux relatifs à chacune des transpositions de ces cétones.

I - PHENYL-9 FLUORENYL-9 CETONES -

1) Phényl-9 benzoyl-9 fluorène

L'étude de la transposition est faite sur 3,46 g (0,01 mole) de cétone avec 1,33 g (0,01 mole) de chlorure d'aluminium. La durée de reflux est de 4 heures. Le résidu brut après élimination du xylène est traité sans distillation par l'acticarbone S.A. 457 dans l'alcool à ébullition.

La cétone de transposition cristallise F. 194°. Après trois recrystallisations on obtient 2,87 g d'un produit F. 196° identifié comme étant la diphenyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone. Rendement : 85 %.

2) Phényl-9 acétyl-9 fluorène

0,6 g (0,0021 mole) de cétone et 0,282 g (0,0021 mole) de chlorure d'aluminium dans 30 cm³ de xylène sont soumis au reflux pendant 4 heures. La séparation est faite par cristallisation dans un mélange méthanol-acétone. Après deux recrystallisations on obtient 0,5 g de produit F. 118° identifié comme étant la méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone. Rendement : 85 %.

Analyse :	C ₂₁ H ₁₆ O	Calc. %	C 88,70	H 5,67	O 5,62
		Tr.	88,55	5,80	5,94

3) Phényl-9 propionyl-9 fluorène

L'étude est faite avec 1,7 g (0,0057 mole) de cétone et 0,76 g (0,0057 mole) de chlorure d'aluminium. Le reflux est maintenu 4 heures. La séparation est effectuée par cristallisation fractionnée dans un mélange méthanol-acétone. On sépare ainsi 0,1 g d'un produit F. 142-143° qui correspond à la cétone non transposée. Rendement : 6 %.

A côté de cette cétone non transposée nous obtenons un produit qui après recrystallisation jusqu'à point de fusion constant, fond à 145° mais dont le point de fusion du mélange avec la cétone de départ accuse une nette dépression. Ce composé se présente sous la forme de cristaux plats. Nous en obtenons 1,56 g soit un rendement de 90 %.

Analyse :	C ₂₂ H ₁₈ O	Calc. %	C 88,55	H 6,08	O 5,36
		Tr.	88,05	6,13	5,65

Nous avons démontré dans la partie théorique (p. 63) que ce produit de transposition était l'éthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone.

Son oxime n'a pu être obtenue même par la méthode à la pyridine après 48 heures de reflux.

Sa masse moléculaire a été déterminée par cryoscopie dans le benzène. Valeur théorique : 298, valeur trouvée 287. Bande d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1681 cm⁻¹.

4) Phényl-9 isobutyryl-9 fluorène

Nous avons essayé de réaliser la transposition de 1,2 g (0,0385 mole) de cette cétone en la chauffant avec 0,515 g (0,0385 mole) de chlorure d'aluminium mais après distillation du mélange résultant nous avons obtenu un produit huileux qui n'a pas cristallisé et que nous n'avons pas pu séparer en ses constituants.

II - BENZOYL-9 FLUORENES -

1) Benzoyl-9 fluorène

L'étude est faite sur 2,7 g (0,01 mole) et 1,33 g (0,01 mole) de chlorure d'aluminium. Le produit de la réaction est distillé puis recristallisé dans un mélange méthanol-acétone. Il correspond au produit de départ (test du point de fusion du mélange). 70 % de la cétone initiale sont ainsi retrouvés inchangés.

2) Méthyl-9 benzoyl-9 fluorène

- Après avoir traité pendant 4 heures 1,42 g (0,005 mole) de cette cétone avec 0,67 g (0,005 mole) de chlorure d'aluminium, distillé ($E_{b_{0,1}}$ 220°) et recristallisé le produit résultant dans un mélange méthanol-acétone, on retrouve inchangé 60 % de la cétone initiale (test de l'oxime et du point de fusion du mélange).

- Une quantité égale de cétone est traitée par une quantité trois fois plus importante de chlorure d'aluminium pendant 48 heures.

Le produit est purifié par une distillation rapide et analysé sur colonne d'alumine. Dans les portions éluées par l'éther de pétrole et les mélanges éther de pétrole-benzène. (2 : 1) nous ne séparons que des huiles qui ne cristallisent pas. Dans un mélange éther de pétrole-benzène (1 : 1) nous avons pu isoler un peu de méthyl-9 phényl-9 dihydro-9, 10 phénanthrone. Le rendement est très faible : 7 %.

3) Ethyl-9 benzoyl-9 fluorène

La transposition n'est pas réalisée en maintenant pendant 4 heures le reflux d'une solution xylénique de 2,98 g de cétone (0,01 mole) avec 1,33 g de chlorure d'aluminium. Le produit résultant, rapidement distillé, et recristallisé dans un mélange éther de pétrole-benzène permet de récupérer la cétone initiale avec des traces seulement de produit de transposition.

Par contre, on obtient un rendement de 35 % en prolongeant le reflux pendant 48 heures et même de 40 % si on triple les quantités relatives de chlorure d'aluminium. Le produit résultant dans chacune de ces expériences est distillé ($E_{b_{0,1}}$ 195-200°) puis recristallisé dans un mélange de méthanol-acétone. Il se présente sous forme de beaux cristaux dont le point de fusion du mélange avec le produit résultant de la transposition de phényl-9 propionyl-9 fluorène n'accuse aucune dépression alors que l'abaissement est d'une vingtaine de degrés avec cette dernière cétone.

4) Isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène

Cet essai de transposition est fait sur 3,12 g (0,01 mole) avec 1,33 g (0,01 mole) de chlorure d'aluminium. La durée du reflux dans le xylène est

de 4 heures. Le produit résultant est distillé et recristallisé dans un mélange méthanol-acétone. Dans une proportion de 60 % il consiste en la cétone initiale inchangée.

Aucun autre produit ne peut être caractérisé dans le mélange huileux.

Nous avons essayé avec la même quantité de cétone de prolonger la durée du reflux pendant 48 heures puis, dans une autre expérience, de tripler les quantités relatives de chlorure d'aluminium. Mais, dans les huiles obtenues après le traitement habituel du mélange réactionnel et après distillation, aucun produit ici encore n'a pu être caractérisé.

III - ALCOYL-9 FLUORENYL-9 ALCOYL CETONES -

1) Méthyl-9 acétyl-9 fluorène

1,11 g de cétone (0,005 mole) et 0,65 g (0,005 mole) de chlorure d'aluminium dans 30 cm³ de xylène sont soumis au reflux pendant 4 heures. L'analyse du produit résultant est faite sur colonne d'alumine. Dans la portion éluee par l'éther de pétrole on récupère après recristallisation 95 % de la cétone non transposée.

Les mêmes quantités de cétone, de chlorure d'aluminium et de xylène soumises au reflux pendant 48 heures conduisent à une transposition partielle. En effet, en purifiant par chromatographie sur colonne d'alumine le résidu résultant du traitement habituel et en effectuant ensuite une cristallisation fractionnée (dans l'éther de pétrole), des produits élués par l'éther de pétrole, on peut séparer 0,44 g (soit 40 %) de diéthyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone F. 60° à côté de 10 % de cétone non transposée et d'huiles non identifiées.

2) Ethyl-9 propionyl fluorène

Cet essai de transposition est fait avec 0,76 g (0,00304 mole) de cétone et 0,40 g (0,00304 mole) de chlorure d'aluminium dans 20 cm³ de xylène. On maintient le reflux pendant 4 heures. Le produit élué par l'éther de pétrole sur colonne d'alumine et recristallisé correspond à la cétone initiale que l'on récupère dans une proportion de 95 %.

Des quantités équivalentes de cétone et de chlorure d'aluminium soumises à un reflux de 48 heures permettent de constater une isomérisation partielle de la cétone. Les premières portions éluées par l'éther de pétrole correspondent à la cétone inchangée (15 %) les dernières à la diéthyl phénanthrone (45 %).

3) Ethyl-9 acétyl-9 fluorène

Dans une première expérience, 0,59 g (0,0025 mole) de cétone et 0,34 g (0,0025 mole) la quantité stoechiométrique de chlorure d'aluminium dans 20 cm³ de xylène sont soumis à reflux pendant 4 heures. Par élution sur colonne d'alumine on récupère 90 % de la cétone inchangée.

Une deuxième expérience faite avec 1,18 g de cétone, trois fois la quantité théorique de chlorure d'aluminium et une durée de reflux de 48 heures permet encore de récupérer dans les premières portions éluées par l'éther de pétrole 40 % de cétone inchangée. Dans les dernières portions d'éther de pétrole un produit huileux est entraîné. Son spectre ultraviolet est tout à fait comparable à celui des cétones phénanthréniques (voir p. 64).

Pour nous assurer qu'il s'agit bien d'une cétone nous en préparons l'oxime par la méthode à la pyridine en maintenant le reflux pendant 48 heures.

L'oxime brute ainsi obtenue est traitée dans une solution alcoolique à l'ébullition par l'acticarbone S.A. 457. Elle est recristallisée après filtration dans l'alcool dilué jusqu'à point de fusion constant, et se présente alors sous forme de petites aiguilles blanches F. 150-1°.

Dosage calculé pour $C_{17}H_{17}NO$ Calc. % N 5,57 Tr. 5,47

4) Méthyl-9 propionyl fluorène

Nous disposons de trop peu de cette cétone pour faire une étude précise de sa transposition. Nous nous bornons à caractériser les produits obtenus et n'indiquons les rendements qu'à titre indicatif de façon très approximative.

A partir de 0,2 g de cétone mis en réaction avec la quantité correspondante de chlorure d'aluminium, nous séparons sur la colonne d'alumine à peu près 30 % de cétone inchangée et 35 % de la cétone phénanthrénique de transposition caractérisée par son spectre ultraviolet et son oxime dont le point de fusion du mélange avec celle du produit de transposition de l'éthyl-9 acétyl-9 fluorène n'accuse aucune dépression.

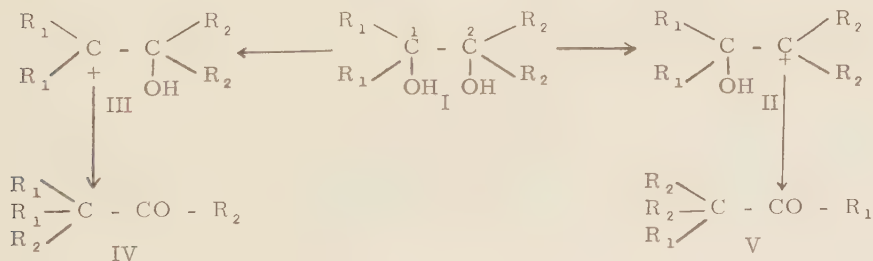
DEUXIÈME PARTIE

TRANSPOSITION PINACOLIQUE D'HYDROXY-9
FLUORÉNYL-9 CARBINOLS

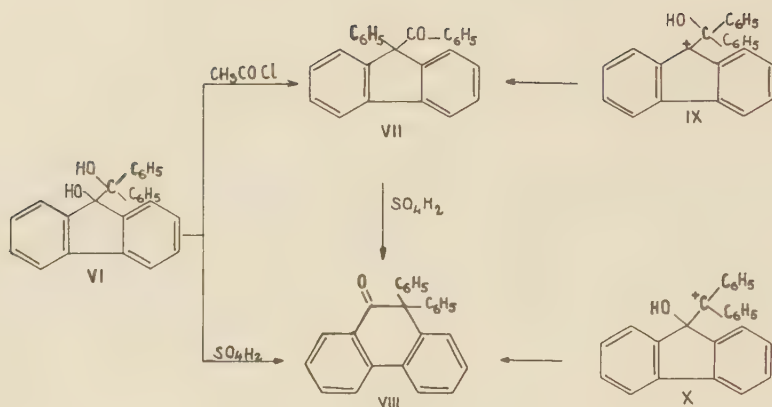
CHAPITRE I

COMPARAISON ENTRE LES COMPORTEMENTS DE L'HYDROXY-9 FLUORÉNYL-9 DIPHÉNYL CARBINOL ET DU PHÉNYL-9 BENZOYL-9 FLUORÈNE VIS A VIS DES ACIDES DE LEWIS

On possède à l'heure actuelle une assez bonne connaissance de la transposition pinacolique des α glycols. On pense qu'elle suit un processus électrophile intramoléculaire dont l'étape initiale serait la formation d'un carbocation dû au départ d'un des hydroxyles (96a). Dans les α glycols à symétrie géminale de la forme (I) l'hydroxyle qui se sépare est en général celui qui est lié au carbone le plus facilement convertible en carbocation (97) c'est-à-dire, celui autour duquel la densité électronique est la plus élevée.



Si seule intervenait la densité électronique autour des carbones C_1 et C_2 on devrait obtenir à partir d'un même glycol, quelles que soient les conditions opératoires utilisées, les mêmes proportions des cétones (IV) et (V) à travers les carbocations (II) et (III). Ceci ne correspond pas au comportement de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol (VI) comme nous l'avons déjà signalé dans l'introduction. La transposition de ce glycol conduit à des résultats différents suivant l'agent acide utilisé : en effet, Meerwein (47) obtient par action de l'acide sulfurique la diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone (VIII) tandis que Bergmann (9) obtient par action du chlorure d'acétyle le phényl-9 benzoyl-9 fluorène (VII).

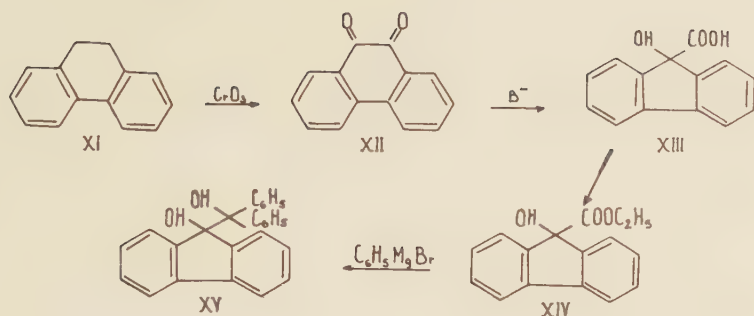


Bergmann signale que le phényl-9 benzoyl-9 fluorène se transpose lui-même sous l'action de l'acide sulfurique en diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone, et en conclut que le phényl-9 benzoyl-9 fluorène est dans chaque cas le produit réel de la transposition et que son isomérisation possible en la cétone phénanthrénique explique la formation de cette dernière dans la transposition de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol par l'acide sulfurique.

Ceci supposerait la formation préférentielle du carbocation (IX) qui, pourtant devrait se former moins facilement que le carbocation (X) (10). En effet la basicité du triphényl carbinol étant plus grande que celle du phényl-9 fluorényl-9 carbinol (11), l'hydroxyle d'un diphényl-carbinol doit être plus labile que celui d'un fluorényl-9 carbinol.

La supposition de Bergmann ne pouvait être inattaquable que si l'on obtenait les mêmes proportions de diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone (VIII) à partir soit de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol (VI), soit du phényl-9 benzoyl-9 fluorène (VII). Comme Bergmann n'indiquait pas le rendement qu'il obtenait pour la transposition de cétone en cétone nous avons repris l'étude de cette question.

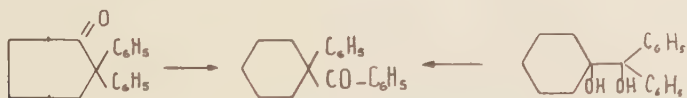
Ceci nous a amenés en premier lieu à synthétiser l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphényl carbinol. Nous avons adopté la méthode de Meerwein (47) qui l'obtient par action du bromure de phénylmagnésium sur l'ester éthylique (XIV) de l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9 (XIII). Cet acide a été préparé par transposition benzylique de la phénanthraquinone (XII) elle-même obtenue par oxydation du phénanthrène (XI). Nous indiquons ci-dessous le schéma de cette synthèse.



Nous avons ensuite comparé le comportement du diphenyl diphénylène glycol à celui du phényl-9 benzoyl-9 fluorène placé dans les mêmes conditions en présence de divers agents acides.

D'après les résultats de l'étude de Rouzaud (8) sur la transposition pinacolique de l'hydroxy-1 cyclohexyl diphénylcarbinol nous avons utilisé, comme agent acide, l'acide sulfurique, le chlorure d'aluminium en solution xylénique, le chlorure stannique en solution benzénique ainsi que le chlorure d'acétyle pour contrôler les résultats de Bergmann. Les résultats de cette étude auxquels nous avons joint ceux de la littérature sont indiqués dans le tableau XI.

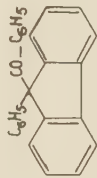
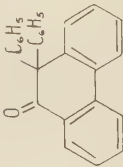
L'examen de ce tableau met en relief les différences importantes entre les proportions relatives des deux cétones que l'on peut obtenir, suivant l'agent acide utilisé. Nous constatons que les rendements maxima obtenus en diphenyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone décroissent progressivement quand on passe de l'acide sulfurique au chlorure d'aluminium puis au chlorure stannique et enfin au chlorure d'acétyle. Peut-on expliquer ces différences de rendement comme l'a fait Bergmann par l'intervention d'une transposition de cétone en cétone qui se superposerait à la transposition pinacolique ? Dans certains cas en effet la possibilité de transposition d'une cétone en une autre cétone dans le milieu acide utilisé semble justifier l'obtention d'une cétone isomère de celle qui serait normalement attendue dans la transposition pinacolique du glycol correspondant. Ainsi Rouzaud (8) a montré que la diphenyl-2,2 cycloheptanone se transpose en phényl-1 cyclohexyl phénylcétone dans les conditions mêmes où l'hydroxy-1 cyclohexyl diphénylcarbinol conduit à cette dernière cétone.



De même Greene (98) indique l'isomérisation très rapide de la méthyl-trityl cétone en α, α -diphénylpropiophénone dans l'acide sulfurique et explique ainsi la formation de l'une ou l'autre de ces cétones suivant que la transpo-

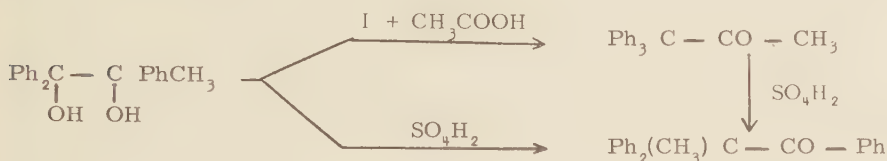
Tableau XI

Comportement du diphenyldiphénylène glycol vis-à-vis des acides de Lewis
 Comparaison avec le comportement du phényl-9 benzoyl-9 fluorène soumis
 aux conditions dans lesquelles le glycol conduit à la diphenyl-10,10
 dihydro-9,10 phénanthrone*

Produit étudié	Agent acide	Conditions de Transposition			Glycol inchangé		
		Solvant	Température	Temps			
Glycol	SO_4H_2					5 %	75 %
Cétone	"					30	6
Glycol	Cl_3Al	xyène	-13° 0 25 80	15 mn " " "	75 %	25 % 25	10 % 60 65 75
Cétone	"	"	25	"		99	
Glycol	Cl_4Sn	benzène	7	15 mn		35 %	40 %
Cétone	"	"	"	"		95	
Glycol	CH_3COCl en excès	mélange acide acétique et benzène	reflux	24 h	60 %	60 % 78(34) seul produit (33)	25 % 22(34)
Cétone	"	"	"			97	
Glycol	SOCl_2 (33) POCl_3 (33)			1h.30 4h		40 %	un peu 50 %

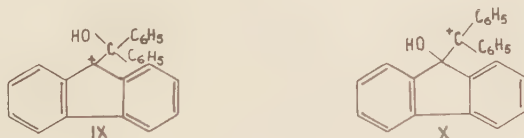
* Résultats en produits purs isolés rapportés à la quantité de cétone théorique.

sition pinacolique du triphénylpropylène glycol est effectuée par un acide faible ou un acide fort.



Il ne semble pas cependant qu'une explication identique puisse être appliquée à la transposition de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol. La transposition de ce glycol ne semble en effet dans aucun cas fortement influencée par la transposition du phényl-9 benzoyl-9 fluorène en diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone. Ainsi dans l'acide sulfurique le glycol conduit à une très forte proportion de diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone en même temps qu'à une petite quantité de phényl-9 benzoyl-9 fluorène alors que cette dernière cétone ne s'isomérise dans ces conditions qu'avec un très faible pourcentage (6 %). Ceci est plus net dans les transpositions par le chlorure d'aluminium le chlorure stannique et le chlorure d'acétyle. Ces trois agents permettent en effet la formation concurrentielle des deux cétones dans des proportions variées à partir du glycol alors que nous n'avons pu obtenir aucune isomérisation du phényl-9 benzoyl-9 fluorène dans les mêmes conditions.

Tout se passe donc au cours de la transposition pinacolique de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol comme si les carbocations (IX) et (X) se formaient concurrentiellement en proportions variables suivant l'agent acide utilisé. C'est le carbocation (X) qui se forme préférentiellement comme normalement attendu. Nous ne pouvons expliquer pourquoi les proportions de cette formation varient fortement suivant l'agent acide.



L'influence de l'agent acide sur la transposition pinacolique d'un même glycol a été à plusieurs reprises signalée dans la littérature (8, 96a, 98, 99) mais aucun des essais proposés pour expliquer ce phénomène ne paraît avoir à l'heure actuelle un caractère définitif et général.

Cependant la formation nettement préférentielle du phényl-9 benzoyl-9 fluorène correspondant au carbocation (IX) dans la transposition de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol en présence de chlorure d'acétyle n'est pas sans analogie dans la littérature. On rapprochera son action de celle du chlorure de zinc dans l'anhydride acétique, générateur d'ions acétylium CH_3CO^+ , qui lui aussi conduit à l'arrachement de l'hydroxyle apparemment le plus solidement lié, dans d'autres cas de transposition d' α -glycols gem-diphénylés (8).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I - PREPARATION DE L'HYDROXY-9 FLUORENYL-9 DIPHENYL CARBINOL

1) Acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9 (XIII)

Nous l'avons d'abord obtenu en suivant la méthode de Miller (44) qui consiste à chauffer dans une solution de potasse 10 % (100 cm³) la phénanthraquinone (XII) (10 g) dont nous avons indiqué la préparation page 54.

La purification de la phénanthraquinone par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite est une opération longue et pénible. Dans le cas présent elle n'est pas indispensable puisque ce n'est pas la phénanthraquinone elle-même qui nous intéresse mais le produit de sa transposition en milieu basique, c'est-à-dire l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9. A côté de la phénanthraquinone, le mélange réactionnel provenant de l'oxydation du phénanthrène peut contenir du phénanthrène n'ayant pas réagi, de l'acide diphenyl dicarboxylique-2,2', de l'antraquinone et aussi une certaine proportion de goudrons (56).

L'acide diphenyle dicarboxylique-2,2' peut être éliminé en lavant plusieurs fois à l'eau bouillante le produit brut d'oxydation.

Après ce traitement nous soumettons le mélange réactionnel à l'action d'une solution de soude 20 % (1000 cm³) pour 100 g de phénanthrène à reflux pendant 2 heures. Dans les conditions où nous opérons le phénanthrène reste inchangé ainsi que l'antraquinone(*). La phénanthraquinone, elle, est transformée en sel de sodium de l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9.

On essore à froid pour séparer le résidu insoluble et on libère par acidification l'acide de son sel de sodium. L'acide précipité est essoré. Brut il fond vers 100°. On le purifie par dissolution dans l'eau bouillante et traitement par de l'acticarbone S.A. 457. Par projection il présente une première fusion à 125°, recristallise sur le bain de mercure et fond à nouveau à 166°. Pour l'obtenir anhydre on le dissout dans l'éther, on sèche cet éther sur sulfate de sodium et on le chasse. Le résidu est traité dans le dessiccateur sous vide d'Abderhalden (91) chargé d'anhydride phosphorique et porté à la

(*) Pour transformer l'antraquinone en acide benzoïque il faut effectuer une fusion à la potasse avec un peu d'eau à une température de 250° (64).

température de reflux de l'acide acétique (Eb : 119°). On obtient ainsi un acide pur parfaitement anhydre F = 166°. Le rendement total à partir du phénanthrène n'est pas supérieur à 30 % ce qui est acceptable puisque le rendement en phénanthraquinone pure n'est pas supérieur à 40 %.

Par fusion, l'acide à 166° se décarboxyle en donnant de la fluorénone.

2) Ester éthylique de l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9 (XIV)

On soumet au reflux pendant 4 heures un mélange de 65 g d'acide, 975 cm³ d'alcool absolu et 5,2 cm³ d'acide sulfurique concentré. On concentre à moitié, on neutralise par une solution de soude et on extrait à l'éther. Cet éther est lavé à l'eau, séché sur sulfate de sodium et chassé. On obtient ainsi 46 g de produit brut F. = 89-90°. Après deux recristallisations dans un mélange éther de pétrole-benzène, on obtient l'ester sous forme de cristaux blancs cubiques F = 96°. Par acidification des eaux et extraction à l'éther on récupère 20 g d'acide non estérifié.

Le rendement par rapport à l'acide réellement utilisé est de 83 %.

3) Hydroxy-9 fluorényl-9 diphenyl carbinol (XV)

Dans un ballon à 3 tubulures équipé d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur mécanique, on prépare le bromure de phényl magnésium à partir de 35,6 g de bromobenzène (0,226 mole) et 6 g (0,25 mole) de magnésium dans 90 cm³ d'éther anhydre. On refroidit à -5°, et on ajoute 11,4 g (0,045 mole) d'ester dissouts dans 150 cm³ d'éther. La réaction est vigoureuse et l'addition de cette solution étherée est faite goutte à goutte en agitant énergiquement de façon à ce que la température se maintienne entre 0° et 5°. On laisse revenir à la température ambiante puis après 12 h de repos on chauffe à reflux pendant 4 h. On refroidit et on décompose par un mélange de glace et d'acide sulfurique dilué.

On extrait à l'éther. On lave cet éther jusqu'à neutralité on le sèche sur sulfate de sodium puis on le chasse. Le résidu est recristallisé plusieurs fois dans un mélange éther de pétrole-benzène. On obtient ainsi 12,3 g (soit un rendement de 75 %) d'un produit dont le point de fusion varie de 135 à 140°. On avait déjà signalé (9) que le diphenyldiphenylèneglycol avait un point de fusion pouvant varier de 135° à 162° avec le solvant et la rapidité de la cristallisation, ce glycol retenant une quantité variable de solvant.

Une analyse dans ce cas ne pouvant être rigoureuse nous avons préféré l'identifier par l'étude des produits résultant d'un traitement par l'oxyde rouge de plomb (minium) (92). Nous avons bien obtenu comme attendu dans ce cas de la benzophénone et de la fluorénone. Nous opérons comme indiqué ci-dessous :

On agite à froid pendant 2 heures un mélange de 3 g (0,008 mole) de glycol, 5,65 g (0,08 mole) de minium, 3,95 g (0,065 mole) d'acide acétique et 15,8 g d'eau dans un erlen de 100 cm³ avec un agitateur magnétique. Rapidement le minium rouge vif prend la teinte de l'oxyde puce brun foncé. Le lendemain aucune trace de fluorénone n'est visible. On continue l'agitation en chauffant vers 60-70° pendant 9 heures et on laisse une nuit au repos. On laisse refroidir, on essore pour séparer le maximum d'oxyde de plomb qu'on lave plusieurs fois à l'éther afin de dissoudre les produits organiques. On lave l'éther à la soude diluée puis à l'eau. On le sèche sur sulfate de sodium et on le chasse.

Le résidu est distillé : 2,46 g de produit sont obtenus entre 112° et 120° sous 0,2 mm, ce qui peut correspondre à un mélange de fluorénone (Eb₇₆₀ 341°) et de benzophénone (Eb₇₆₀ 305°). L'identification de ces deux cétones est faite par leurs oximes. A un mélange de 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 1 g d'acétate de sodium et 2 gouttes d'eau on ajoute une solution alcoolique de 1 g de distillat. On chauffe 1/2 heure et on jette dans l'eau. Le précipité obtenu est essoré séché (0,93 g) et les oximes le constituant sont séparées par cristallisation fractionnée dans un mélange éther de pétrole-benzène. On peut distinguer ainsi l'oxime de la fluorénone F. 195° de celle de la benzophénone F. 143° (les identifications sont faites par point de fusion des mélanges avec des oximes préparées à partir d'échantillons authentiques de fluorénone et de benzophénone).

II - ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'HYDROXY-9 FLUORENYL-9 DIPHENYL CARBINOL VIS A VIS DES ACIDES DE LEWIS -

1) Action de l'acide sulfurique concentré

Nous avons déjà traité cette question à propos de la préparation de la diphenyl-10,10 phénanthrone (p. 56).

2) Action du chlorure stannique

A une solution de 3,64 g (0,01 mole) de glycol dans 80 cm³ de benzène anhydre refroidie jusqu'à 7° (au-dessous de cette température le glycol précipite) on ajoute une solution de 2,61 g de chlorure stannique dans 40 cm³ de benzène anhydre refroidi à 0°. Le mélange jaunit fortement et la température s'élève jusqu'à 12°. On décompose au bout d'un quart d'heure en versant sur un mélange de glace et d'acide chlorhydrique dilué.

On sépare la couche benzénique et on extrait les eaux à l'éther. Le mélange éther-benzène est lavé à l'acide chlorhydrique 10 % pour éliminer le chlorure stannique puis à l'eau jusqu'à neutralité, séché sur sulfate de sodium et chassé. Le résidu est recristallisé dans un mélange alcool acétone. On sépare ainsi 1,47 g (40 %) de phénanthraquinone et 1,22 g (35 %) de phényl-9 benzoyl-9 fluorène. Ces cétones sont caractérisées par point de fusion du mélange avec des échantillons authentiques.

A côté de ces cétones on sépare aussi 0,59 g d'un produit de même composition centésimale.

Analyse :	Calc. %	C 89,92	H 5,08	O 4,82
	Tr.	90,14	5,23	4,62

mais dont le point de fusion F. 154° est bien inférieur et dont le spectre ultraviolet est très différent. Nous n'avons pas déterminé sa structure.

3) Action du chlorure d'acétyle

Un mélange de 3,64 g (0,01 mole), 40 cm³ de chlorure d'acétyle, 20 cm³ d'acide acétique, 80 cm³ de benzène est chauffé à reflux pendant 24 heures. On laisse refroidir. On verse la solution sur de la glace pilée. On extrait à l'éther, on lave les éthers à l'eau, à la soude diluée et à l'eau jusqu'à neutralité, et on les sèche sur sulfate de sodium. On chasse l'éther. Le résidu est séparé en deux parties égales qui seront analysées séparément par des méthodes différentes.

a) Analyse par cristallisation fractionnée - Elle est faite dans un mélange alcool-acétone. On ne caractérise pas de glycol non transformé et on sépare après plusieurs recristallisations 0,36 g (60 %) de phényl-9 benzoyl-9 fluorène et 0,39 g (25 %) de diphenyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone.

b) Analyse suivant la méthode de Bachmann (93) - La deuxième partie du résidu est additionné de 3 g de potasse dans 50 cm³ d'alcool absolu. On chauffe à reflux 6 heures, on chasse l'alcool. On ajoute 50 cm³ d'eau et on extrait à l'éther. On sépare la couche étherée, on lave à l'eau jusqu'à neutralité et on joint ces eaux de lavage à la couche aqueuse déjà séparée. Ces eaux sont acidifiées par de l'acide chlorhydrique. L'acide ainsi libéré est extrait à l'éther. On lave cet éther à l'eau, on le sèche sur sulfate de sodium et on le chasse. Il laisse un résidu de 0,42 g F. 118°. Cet acide sublime en aiguilles blanches F. 120°, il correspond à de l'acide benzoïque. D'après Bachmann, ce traitement à la potasse laisse inattaquée la diphenyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone. L'acide benzoïque formé correspond donc au phényl-9 benzoyl-9 fluorène. Ainsi cette dernière cétone est obtenue avec un rendement de 68 % et la diphenyl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone avec un rendement de 32 %.

4) Action du chlorure d'aluminium en solution xylénique

a) A une température de -13° - On prépare dans un erlen une solution de 3,64 g (0,01 mole) de glycol dans 250 cm³ de xylène anhydre et dans un autre une solution de 1,33 g (0,01 mole) de chlorure d'aluminium dans 50 cm³ du même solvant. Ces solutions sont refroidies jusqu'à -13° dans un mélange glace-sel. Quand l'équilibre de température est atteint la solution de glycol est versée sur celle de chlorure d'aluminium et l'erlen est rincé avec 30 cm³ de xylène anhydre refroidi aussi à -13°. Au moment du mélange on ne constate pas d'élévation de température. On laisse au contact pendant 1/4 d'heure en agitant fréquemment. Au bout de ce temps on décompose par de l'acide chlorhydrique glacé. On sépare la couche xylénique et on extrait les eaux à l'éther. On lave la couche organique (mélange éther xylène) à l'eau, à la soude diluée, à l'eau et on sèche sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et le xylène, le résidu se prend en masse F. vers 120°. Par cristallisation fractionnée dans un mélange éther de pétrole-benzène, on sépare 2,76 g (75 %) du glycol inchangé puis 0,35 g de cristaux F. 180° qui après recristallisation dans un mélange méthanol acétone donnent 0,30 g (10 %) de cristaux F. 193° dont le point de fusion du mélange avec de la diphenyl-9,9 phénanthrone-10, n'accuse pas de dépression.

b) A 0° - Le procédé suivi est le même, les solutions xyléniques étant maintenues dans la glace. Leur mélange provoque une légère élévation de la température de 0° à 5°. Après élimination du xylène, le produit brut est analysé par cristallisation fractionnée dans un mélange méthanol-acétone. On isole ainsi 2,1 g (60 %) de diphenyl-10,10 dihydro phénanthrone 0,84 g (25 %) de phényl-9 benzoyl-9 fluorène et 0,015 g d'un produit qui, recristallisé jusqu'à point de fusion constant, fond à 145° et dont le point de fusion mélangé avec du phényl-9 fluorène n'accuse aucune dépression. Rendement 0,6 %.

c) A 25° - Le procédé est toujours le même. Le mélange des solutions est fortement coloré en jaune-vert et se trouble peu à peu. La séparation est faite d'abord par cristallisation fractionnée puis après séparation du phényl-9 benzoyl-9 fluorène en quantité correspondant à 23 % et d'une quantité de diphenyl phénanthrone correspondant à 50 %, la séparation est terminée sur colonne d'alumine suivant le procédé indiqué page 71. On

obtiennent ainsi après recristallisation jusqu'à point de fusion constant un rendement total de 65 % de diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone, 25 % de phényl-9 benzoyl-9 fluorène et 11 % de phényl-9 fluorène.

d) A 80° - La solution devient rapidement brun foncé. La séparation est faite comme précédemment en partie par cristallisation puis sur colonne d'alumine. On obtient 75 % de diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone, 12 % de phényl fluorène, aucune trace de phényl-9 benzoyl-9 fluorène et un produit à point de fusion élevé supérieur à 250° dont nous n'avons pas déterminé la structure.

III - COMPORTEMENT DU PHENYL-9 BENZOYL-9 FLUORENE DANS LES CONDITIONS DE TRANSPOSITION DE L'HYDROXY-9 FLUORENYL-9 DIPHENYL-CARBINOL -

Action de l'acide sulfurique

0,5 g de cétone finement pulvérisée est jetée dans 5 cm³ d'acide sulfurique concentré. Le mélange rougit immédiatement puis noircit peu à peu. On laisse 24 heures au contact. On essore et on sépare ainsi 0,15 g de cétone de départ inchangée. Le filtrat est versé sur de la glace pilée. De petits cristaux blancs F. 110° (0,3 g) apparaissent. Après de nombreuses recristallisations dans le méthanol on obtient 0,3 g seulement (6 %) de produit F. 194°, dont le point de fusion du mélange avec la diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone n'accuse pas de dépression.

Après 12 heures de contact seulement on récupère 70 % de produit de départ et on ne caractérise pas de diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone.

Action du chlorure d'aluminium à 0°

Les conditions de réaction utilisées sont exactement les mêmes que pour la déshydratation correspondante du glycol : une solution de 3,46 g (0,01 mole) de cétone dans 250 cm³ de xylène anhydre, refroidie à 0°, est versée sur une solution également à 0° de 1,33 g (0,01 mole) de chlorure d'aluminium dans 50 cm³ de xylène. Après 15 minutes on décompose et on extrait à l'éther. On récupère après élimination de l'éther et recristallisation 3,43 g (soit 99 %) de phényl-9 benzoyl-9 fluorène.

Action du chlorure stannique à 0°

Les conditions sont ici aussi exactement les mêmes que dans le cas de la transposition pinacologique du glycol. Une solution de 3,46 g (0,01 mole) de cétone dans 80 cm³ de benzène anhydre est refroidie jusqu'à 7° puis ajoutée à une solution de 2,61 g (0,01 mole) de chlorure stannique dans 40 cm³ de benzène également à 7°. La solution jaunit mais on ne constate pas d'élévation de température. Au bout d'un quart d'heure, on décompose et on extrait comme dans le cas du glycol. On récupère ainsi 3,32 g soit 96 % de la cétone initiale et pas de trace de diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone.

Action du chlorure d'acétyle

Ici encore on opère comme pour le glycol 0,34 g (0,01 mole) de cétone, 4 cm³ de chlorure d'acétyle, 2 cm³ d'acide acétique et 8 cm³ de benzène sont chauffés à reflux pendant 24 heures. Après ce traitement, on récupère encore 0,31 g soit 97 % de la cétone inchangée.

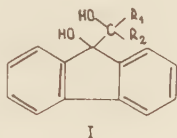
Action de la chaleur

3 g de cétone sont chauffés pendant 20 minutes à une température de 300-310°. Il y a complète résinification et aucun produit ne peut être caractérisé.

CHAPITRE II

INFLUENCE DU CATALYSEUR ACIDE SUR LA TRANSPOSITION PINACOLIQUE D'HYDROXY-9 FLUORENYL-9 ALCOYL CARBINOLS

Nous avons vu dans le chapitre précédent combien était importante l'influence de l'agent acide sur la transposition pinacolique de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol. Nous nous sommes demandés si une telle influence existerait aussi dans les glycols monoalcoylés et dialcoylés. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux glycols susceptibles de donner naissance aux cétones fluoréniques ou phénanthréniques étudiées dans la première partie de notre travail, c'est-à-dire ceux pour lesquels, dans la formule générale I, R_1 et R_2 peuvent être des radicaux méthyle, éthyle ou phényle.

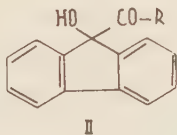


Nous traiterons d'abord la synthèse de ces composés puis l'influence de l'acide sur leur transposition pinacolique.

I - SYNTHÈSE DES GLYCOLS -

Les glycols à symétrie géminale pour lesquels R_1 et R_2 sont tous deux des radicaux méthyle ou éthyle ont été préparés d'une façon absolument identique à celle indiquée p. 80, pour l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol par action de l'organomagnésien convenable sur l'ester éthylique de l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9 selon la technique de Meerwein (47).

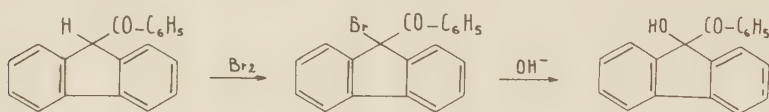
L'obtention des glycols non symétriques nécessitait la synthèse d'au moins deux des trois cétoles de formule (II) dans lesquels R est un radical méthyle, éthyle ou phényle



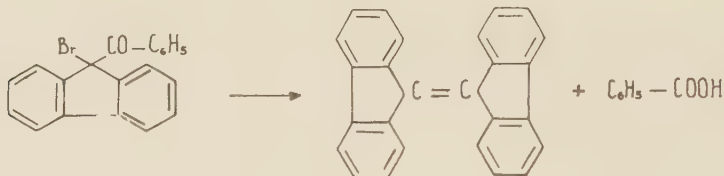
Nous pensions pouvoir obtenir sans trop de difficultés l'hydroxy-9 benzoyl-9 fluorène. En effet comme nous pouvions préparer facilement l'acide

hydroxy-9 fluorène carboxylique-9 (voir page 84) nous avons d'abord tenté son obtention par la méthode de Billimoria (103, 109) en faisant réagir le phényl lithium sur cet acide. Mais nous n'avons séparé que de la fluorénone et un produit dont le spectre infrarouge présente la bande d'absorption caractéristique d'un hydroxyle, et qui a les mêmes caractéristiques (point de fusion et analyse) que le fluorénol-9. Tout se passe donc comme s'il y avait seulement au cours de la réaction décarboxylation de l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9. Ce comportement, surprenant au premier abord, peut s'expliquer en raison de la facile décarboxylation en milieu alcalin des carbéthoxy-9 fluorènes (50, 111). La présence de la fluorénone peut provenir du fluorénol-9 puisqu'il est connu que cet alcool s'oxyde à l'air (105), et se transforme en cette cétone par simple passage sur colonne d'alumine (113).

Nous avons alors tenté l'hydrolyse du bromo-9 benzoyl-9 fluorène, obtenu lui-même par bromation du benzoyl-9 fluorène (19).



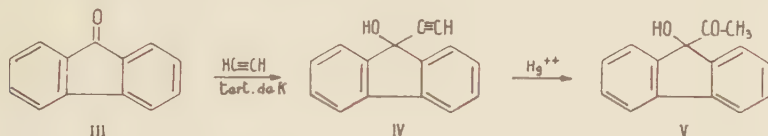
L'hydrolyse qui ne s'effectue pas avec une solution aqueuse de carbonate de sodium ou de soude à 10 % fournit seulement avec de la potasse alcoolique du bifluorénylidène et de l'acide benzoïque.



Ce résultat confirme celui de Thiele (112) qui lui aussi obtient du bifluorénylidène en faisant réagir une solution de potasse méthanolique dans l'acétone sur le bromo-9 benzoyl-9 fluorène. Un essai d'hydrolyse du bromo-9 benzoyl-9 fluorène par le méthanol aqueux a échoué aussi ; nous n'avons pu caractériser dans le mélange résultant que le méthoxy-9 benzoyl-9 fluorène (éther correspondant au céto étudié). Finalement nous avons obtenu ce céto en chauffant à reflux la cétone bromée dans un mélange d'acétone et d'eau. Stevens (107) avait utilisé ce procédé pour hydrolyser avec de bons rendements l' α -bromo α , α -diphénylacétophénone. On pouvait s'attendre à ce que dans le cas du bromo-9 benzoyl-9 fluorène la réaction s'effectue moins facilement car la liaison carbone-halogène est beaucoup plus lâche dans les acides diphénylhalogénoacétiques que dans les acides fluoréniques correspondants (47, 115). En effet en utilisant les proportions indiquées par Stevens au bout de 36 heures, 50 % encore de la cétone bromée sont inattaqués et du mélange réactionnel, apparemment complexe, on isole le céto désiré avec un rendement de 9 % seulement. L'obtention de ce céto avec un aussi faible rendement ne nous permettait pas d'envisager par cette voie la synthèse des hydroxy-9 fluorényl-9 éthyl et méthyl phénylcarbinols.

Nous avons alors synthétisé l'acétyl-9 hydroxy-9 fluorène. Nous n'avons pu l'obtenir par action du méthyllithium sur l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9, mais l'avons préparé par hydrolyse de l'éthynyl-9 hydroxy-9 fluorène, résultant de la condensation de l'acétylène et de la fluorénone (elle même obtenue par oxydation chromique du fluorène suivant le procédé de Huntress (94)).

Nous indiquons ci-dessous le schéma de préparation de l'acétyl-9 hydroxy-9 fluorène.



Dans la littérature la condensation de la fluorénone (III) et de l'acétylène a été faite (114, 115) au moyen de l'acétylure de sodium dans l'ammoniaque liquide. Nous avons préféré effectuer la réaction en présence de t-butylate de potassium d'après la technique de Marvel (108).

L'hydrolyse de l'éthynyl-9 hydroxy-9 fluorène (IV) en acétyl-9 hydroxy-9 fluorène (V) a été réalisée comme l'indique Hennion (114) en présence de sels mercuriques. En opérant sur de petites quantités, ce qui est préférable, le rendement atteint 70 %. Un essai de cristallisation de ce produit dans le méthanol nous a conduits à un produit de point de fusion F. 131° que l'analyse et l'examen de son spectre d'absorption dans l'infrarouge nous ont permis d'identifier comme l'acétyl-9 méthoxy-9 fluorène. Hennion (114) indique le même point de fusion pour le composé qu'il a préparé par hydrolyse de l'éthynyl-9 méthoxy-9 fluorène.

Après avoir vérifié que par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'acétyl-9 hydroxy-9 fluorène nous obtenions bien le glycol diméthylé, nous avons effectué l'addition des organo-magnésiens convenables sur ce même cétole et avons obtenu ainsi les hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl éthyl et méthyl phényl carbinols. Les rendements sont très faibles et la purification des glycols est laborieuse.

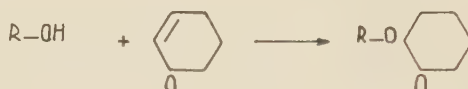
Dans le cas de l'hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl éthyl carbinol la majorité du produit ne peut être séparée par cristallisation fractionnée d'un composé correspondant sans doute à la réduction du cétole, c'est-à-dire à l'hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl carbinol. Nous l'avons en effet séparé au cours de la chromatographie sur colonne d'alumine^(*), des produits résultant de la transposition pinacolique de l'hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl éthyl carbinol.

Quand à l'hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl phényl carbinol il s'altère avec le temps.

Nous n'avons pas pu obtenir l'hydroxy-9 propionyl-9 fluorène qui nous aurait permis la synthèse de l'hydroxy-9 fluorényl-9 éthyl phényl carbinol. En effet il était inutile d'essayer la condensation de l'éthyl lithium sur l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9 étant donné les résultats décevants obtenus d'une part avec le phényl lithium et d'autre part avec le méthyl lithium.

(*) A cause du caractère acide de Lewis de l'alumine nous avons vérifié que la chromatographie sur colonne d'alumine laissait inchangés les glycols étudiés.

Nous avons tenté d'alcoyler l'acétyl-9 hydroxy-9 fluorène (116, 117). Ces alcoylations se faisant en milieu basique il nous fallait bloquer l'hydroxyle avec un agent qui conduirait à un produit de condensation stable dans ces conditions. Nous avons donc utilisé le dihydro-2,3 pyranne qui donne avec les alcools des acétals (109). Ces acétals ont l'avantage non seulement d'être stables en milieu basique mais aussi de régénérer facilement l'alcool en milieu acide aqueux (110).

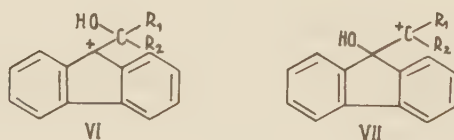


Nous avons dû finalement renoncer à la synthèse de ce cétole, la préparation de l'acétal ayant échoué.

II - ETUDE DE LA TRANSPOSITION PINACOLIQUE DES GLYCOLS -

Nous avons étudié la transposition de ces glycols en présence d'acide sulfurique, de chlorure stannique en solution benzénique et de chlorure d'aluminium en solution xylénique dans des conditions identiques à celles qui ont été utilisées pour la transposition de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphenylcarbinol.

Ces transpositions peuvent évoluer à travers les carbocations (VI) ou (VII).

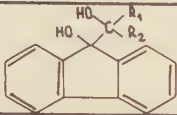
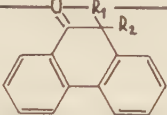
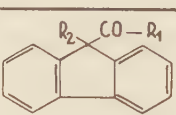


qui conduisent respectivement soit aux cétones fluoréniques, soit aux cétones phénanthréniques. Nous avons indiqué les résultats obtenus dans le tableau XII où nous avons rappelé aussi ceux de la transposition pinacolique de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphenylcarbinol.

Les transpositions des hydroxy-9 fluorényl-9 diméthyl et diéthyl carbinols par l'acide sulfurique ont été étudiées par Meerwein (47). Elles conduisent aux cétones fluoréniques et évoluent donc à travers le carbocation (VI). Ce résultat n'a pas été modifié par l'utilisation d'agents acide différents. Remarquons de plus que les transpositions de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diéthylcarbinol s'effectuent pour tous les acides envisagés avec un meilleur rendement que celles de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diméthyl carbinol.

Nous pouvions donc nous attendre aussi à ce que l'hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl éthylcarbinol évolue à travers le carbocation (VI) qui peut nous conduire dans le cas présent soit au méthyl-9 propionyl-9 fluorène, soit à

Tableau XII
Transposition pinacolique d'hydroxy-9 fluorényl-9 carbinols**

Agent acide		Glycol inchangé		
SO ₄ H ₂	$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_2\text{H}_5^*$ $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_6\text{H}_5^*$ $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$		seul produit caractérisé 75 %	65 % 90 $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ 60 5
Cl ₄ Sn	$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_2\text{H}_5^*$ $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_6\text{H}_5^*$ $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$	35 %	40 %	45 % 70 $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ 60 $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$ 50 35
Cl ₃ Al à -10°	$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_2\text{H}_5^*$ $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_6\text{H}_5^*$ $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$	95 % 90 80 90 75	10 %	2 %
Cl ₃ Al à 0°	$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_2\text{H}_5^*$ $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_6\text{H}_5^*$ $R_1 = R_2 = \text{C}_6\text{H}_5$	90 % 80 70 65	60 %	10 % 15 $R_1 = \text{CH}_3 \quad R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$ 6 25

Nous n'indiquons pas les produits de décomposition des glycols

Les résultats sont donnés en produits purs isolés rapportés aux quantités théoriques.

l'éthyl-9 acétyl-9 fluorène. Si l'on tient compte des résultats de la littérature (5, 118, 119, 120), dans le carbocation (VI) où un des radicaux est un méthyle l'autre un éthyle, c'est le radical éthyle qui doit migrer. Récemment Zalesskaya (121) explique cette facilité préférentielle de migration par la plus grande polarisabilité du radical éthyle par rapport au radical méthyle. Ceci est en accord avec nos résultats : nous obtenons en effet uniquement la formation de l'éthyl-9 acétyl-9 fluorène quel que soit l'agent acide utilisé.

L'hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl phénylcarbinol peut être considéré comme intermédiaire entre l'hydroxy-9 fluorényl-9 diméthylcarbinol et l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphenyl carbinol. Nous pouvons donc nous attendre à la formation des cétones correspondant aux deux carbocations VI et VII et à une influence marquée du choix de l'agent acide sur la transposition.

C'est en effet ce que nous constatons en dépit des difficultés de cette étude dues à l'instabilité de ce glycol : avec l'acide sulfurique nous avons caractérisé seulement la méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone correspondant au carbocation VII tandis que le chlorure stannique nous conduit au phényl-9 acétyl-9 fluorène par l'intermédiaire du carbocation VI qui doit évoluer par migration du radical phényle, plus donneur d'électrons que le radical méthyle (122).

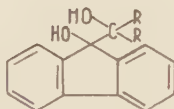
Il ressort donc de cette étude que les transpositions des hydroxy-9 fluorényl-9 dialcoyls carbinols restent apparemment insensibles au choix de l'acide tandis que celles des glycols comportant un phényle peuvent être profondément affectées.

Nous soulignerons d'autre part que la transposition du glycol diphenylé se fait dans des conditions plus douces. Ainsi avec le chlorure d'aluminium dans le xylène à -10° , la transposition de ce glycol est déjà sensible et elle est totale à 0° alors qu'à cette température les glycols à radicaux alcoylés ne subissent pratiquement aucun réarrangement. Stevens (120) avait précédemment remarqué, lui aussi, qu'un réarrangement qui implique la migration d'un groupe phényle requiert des conditions plus douces que celui qui implique celle d'un groupe alcoyle.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

SYNTHÈSE DES GLYCOLS

I - PREPARATION DES GLYCOLS DE FORMULE GENERALE



Mis à part l'hydroxy-9 fluorényl-9 diméthylcarbinol pour lequel nous donnerons aussi une autre méthode de préparation ces glycols sont obtenus par action des organomagnésiens sur l'ester éthylique de l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9, dont nous avons déjà donné la préparation page 85.

1) Hydroxy-9 fluorényl-9 diméthylcarbinol.

a) Par action de l'iodure de méthyl magnésium sur l'hydroxy-9 acétyl-9 fluorène - 2,24 g (0,01 mole) d'hydroxy-9 acétyl-9, fluorène, voir page 100, en solution étherée sont ajoutés lentement à une solution étherée d'iodure de méthylmagnésium préparée à partir de 1,92 g (0,08 mole) de magnésium et 11,36 g (0,08 mole) d'iodure de méthyle de façon à ce que la température se maintienne à peu près à 0° (elle ne doit pas dépasser en tout cas 5°). On chauffe à reflux 8 heures. On décompose à froid par de l'acide sulfurique 5 % glacé. On sépare la couche étherée, on extrait les eaux à l'éther et cet éther est joint au précédent. On lave à l'eau, à la soude diluée et à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et on chasse l'éther. On obtient ainsi 2,3 g de produit brut, qui après recristallisation dans l'alcool 60 % fond à 100° et dont le point de fusion du mélange avec un échantillon du produit obtenu dans la préparation précédente n'accuse aucune dépression. Le rendement est quantitatif.

b) Par action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'hydroxy-9 fluorène-9 carboxylate d'éthyle - La technique suivie est la même que pour l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphenyl carbinol. Par réaction de 8,7 g (0,0344 mole) d'hydroxy-9 fluorényl-9 carboxylate d'éthyle sur la combinaison magnésienne préparée à partir de 40 g (0,281 mole) d'iodure de méthyle et de 7,5 g (0,312 mole) de magnésium on obtient 9 g de produit brut qui après plusieurs recristallisations dans l'alcool 60 % permettent d'isoler 4,5 g du glycol attendu F. 101°. Rendement 55 %.

Analyse :	C ₁₆ H ₁₆ O ₂	Calc. %	C 79,97	H 6,71	O 13,32
		Tr.	79,99	6,72	13,54

2) Hydroxy-9 fluorényl-9 diéthyl carbinol.

Par réaction de 10,5 g (0,041 mole) d'hydroxy-9 fluorène-9 carboxylate d'éthyle sur la combinaison magnésienne préparée à partir de 42,5 g (0,39 mole) de bromure d'éthyle et 12 g (0,5 mole) de magnésium on obtient après

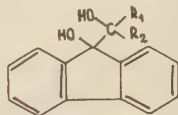
plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole l'hydroxy-9 fluorényl-9 diéthylcarbinol, en fines aiguilles blanches F. 108°. Rendement 55 %.

Analyse :	$C_{18}H_{20}O_2$	Calc. %	C 80,56	H 7,51
		Tr.	80,47	7,69

II - PREPARATION DES GLYCOLS DE FORMULE GENERALE

A - SYNTHESE DES CETOLS

1) Hydroxy-9 benzoyl-9 fluorène



a) Essai de synthèse, à partir de l'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9 par les organolithiens - 11,3 g (0,05 mole) d'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9 dissouts dans l'éther sont ajoutés peu à peu à une solution refroidie d'une combinaison organolithique de bromobenzène préparée suivant la méthode habituelle (106), à partir de 2,43 g (0,35 mole) de lithium et de 27,47 g (0,175 mole) de bromobenzène. On chauffe à reflux pendant 7 heures, puis on décompose par de l'eau glacée. On sépare la couche étherée et on extrait les eaux à l'éther. On lave les éthers à la soude diluée puis à l'eau jusqu'à neutralité. On les sèche sur sulfate de sodium. Le résidu après élimination de l'éther est extrêmement faible (0,27 g seulement) et en partie huileux. En reprenant ce résidu dans l'éther de pétrole on a pu séparer quelques cristaux (qui après recristallisation fondent à 142-143°) mais en quantité trop faible pour en permettre l'étude.

Par acidification des eaux, on récupère 9,25 g soit 82 % de l'acide de départ inchangé.

Nous avons alors essayé de verser la solution étherée de phényllithium sur la solution étherée de l'acide comme l'indique Billimoria (103). L'opération est faite dans un mélange réfrigérant glace-sel et on laisse au contact pendant une douzaine d'heures avant de décomposer. Au cours de l'extraction par acidification des eaux basiques on ne retrouve pratiquement pas d'acide. Le résidu après élimination de l'éther d'extraction des eaux basiques est soumis à un bref entraînement à la vapeur d'eau pour chasser le bromobenzène et le diphenyle formé au cours de la réaction. Ce traitement doit être arrêté dès que la majorité du diphenyle formé a été entraîné, le produit de la réaction étant lui-même entraînable à un moindre degré. La solution aqueuse non entraînée, est extraite à l'éther. Cet éther est séché sur sulfate de sodium puis chassé et le résidu est recristallisé dans un mélange éther de pétrole-éther. Il fond en se sublimant F. 151-152°. Il prend à l'air une apparence duveteuse. Il ne donne pas d'oxime et son analyse % :

C 85,08	H 5,99	O 9,21
---------	--------	--------

ne correspond pas à celle de l'hydroxy-9 benzoyl-9 fluorène. Un tel dosage pourrait correspondre au fluorénol-9.

$C_{13}H_{10}O$	Calc. %	C 85,69	H 5,53	O 8,78
-----------------	---------	---------	--------	--------

Le point de fusion observé 151-152° est lui aussi voisin de celui indiqué pour le fluorénol-9. F. 154° (104) 158°-159° (105).

D'autre part, le spectre infrarouge de ce produit présente à 3584 cm^{-1} une forte bande correspondant à un hydroxyle libre.

Après séparation de ces cristaux les queues assez huileuses sont purifiées par adsorption sur colonne d'alumine. On obtient ainsi 25 % de fluorène (test du point de fusion du mélange).

b) Synthèse par hydrolyse du bromo-9 benzoyl-9 fluorène

Bromo-9 benzoyl-9 fluorène.

Nous utilisons la technique de Werner (19). 13,5 g de benzoyl-9 fluorène sont dissouts dans 50 cm^3 de chloroforme et versés dans un ballon de 250 cm^3 muni d'un agitateur d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant et contenant un peu de pentabromure de phosphore. 8 g (0,1 mole) $2,7\text{ cm}^3$ de brome dissouts dans 20 cm^3 de chloroforme sont ajoutés lentement par l'ampoule à brome. La décoloration de la solution de brome est instantanée. On laisse deux heures au contact puis on ajoute du carbonate de potassium sec pour débarrasser la solution de l'acide bromhydrique formé. On agite pendant 1 heure. On filtre et on concentre sous vide. Le produit brut fond vers 140° . Après recristallisation dans le benzène, on l'obtient sous forme de cristaux durs et cubiques F. 148° . Rendement 70 %.

Analyse : Calc. % Br 22,92 Tr. 23,23

Ce produit se décompose par distillation.

Hydrolyse du bromo-9 benzoyl-9 fluorène.

Différents essais ont été tentés :

- 3 g de cétone bromée sont dissouts dans un mélange de chloroforme et de benzène (en proportions telles que la densité du mélange soit voisine de 1) et fortement agités pendant 4 heures avec 100 cm^3 d'une solution de carbonate de soude à 5 %. On ne constate aucun arrachement de brome et on poursuit l'agitation pendant 4 heures en chauffant au bain-marie à 60° . On récupère intégralement le produit de départ.

- le résultat est identique quand on agite dans les mêmes conditions la solution de bromo-9 benzoyl-9 fluorène avec 50 cm^3 d'une solution de soude 10 %.

- 1,65 g de bromo-9 benzoyl-9 fluorène dissouts dans 20 cm^3 d'alcool absolu sont additionnés de 50 cm^3 d'une solution de potasse alcoolique à 10 % et le mélange est agité pendant 3 heures. Le bromure de potassium précipite peu à peu. On l'essore. On chasse sous vide l'alcool et le benzène. On reprend le résidu par l'eau et on extrait à l'éther. On lave les éthers avec une solution saturée de chlorure de sodium ; on les sèche sur sulfate de sodium et on chasse l'éther. Le résidu huileux est fortement coloré en rouge.

On le solubilise à chaud dans de l'alcool 95° et on le traite par de l'acticarbone S.A. 457. La solution qui n'est pas décolorée cristallise par refroidissement. On recristallise dans l'alcool 95° et on obtient des aiguilles rouges très fines F. 188° .

Le test du Carius est négatif (le produit n'est plus bromé) mais il ne donne pas d'oxime (méthode à la pyridine) après 48 heures de reflux et son analyse ne correspond pas au cétoï attendu mais au bifluorénylidène (littérature, F. 188° (55)).

Analyse :	Calc. %	C 95,09	H 5,16
	Tr.	95,00	4,82

Par acidification des eaux on obtient de l'acide benzoïque (caractérisé par le point de fusion du mélange).

- on chauffe à reflux pendant 20 heures 1 g de cétone bromée dans 15 cm³ de méthanol et 40 cm³ d'eau distillée. Du mélange résultant huileux on sépare 0,25 g d'un produit F. 98° que l'on caractérise, par l'épreuve du point de fusion du mélange, comme le méthoxy-9 benzoyl-9 fluorène(*). Rendement 30 %.

- en suivant la méthode de Stevens (107) on chauffe à reflux un mélange de 6 g de cétone bromée dans 75 cm³ d'acétone et 30 cm³ d'eau. Le reflux est prolongé 36 heures jusqu'à ce que toute la cétone bromée soit passée en solution. Au bout de ce temps on verse dans de l'eau glacée. On extrait à l'éther on sèche cet éther sur sulfate de sodium et on le chasse. Le résidu est très lacrymogène ce qui est probablement dû à la formation de monobromacétone au cours de l'hydrolyse. Par recristallisation fractionnée dans un mélange éther de pétrole-benzène on sépare d'abord 3,0 g (50 %) de bromo-9 benzoyl-9 fluorène inchangé puis 0,4 g (9 %) de produit qui après plusieurs recristallisations jusqu'à point de fusion constant fond à 127° et se présente sous forme de cristaux blancs dont l'analyse correspond à celle du cétoI attendu.

Analyse :	C ₂₀ H ₁₄ O ₂	Calc. %	C 83,89	H 4,92	O 11,17
		Tr.	83,80	5,07	11,14

Son spectre d'absorption dans l'infrarouge présente la bande d'absorption de l'hydroxyle à 3425 cm⁻¹ et celle du carbonyle à 1667 cm⁻¹.

Son spectre d'absorption dans l'ultraviolet :

λ max m μ	229	238
log ϵ	4,48	4,48

est très comparable à celui du méthoxy-9 benzoyl-9 fluorène(*)

L'huile restante n'est pas analysée. Elle consiste certainement en cétoI et cétone bromée non séparée et probablement aussi en bromacétone et benzoyl-9 fluorène.

(*) Le méthoxy-9 benzoyl-9 fluorène de référence a été préparé par la méthode de Werner (19) en chauffant à reflux le bromo-9 benzoyl-9 fluorène dans le méthanol F. 99°. Rendement 70 %

Analyse :	C ₂₁ H ₁₆ O ₂	Calc. %	83,97	H 5,37	O 10,65
		Tr.	83,95	5,38	10,63

Oxime F. 219,220°. Rendement 87 %

Analyse :	C ₂₁ H ₁₇ NO ₂	Calc. %	N 4,44	Tr. 4,39
-----------	---	---------	--------	----------

Spectre d'absorption dans l'ultraviolet	λ max (m μ)	230	238
	log ϵ	4,44	4,47

2) Hydroxy-9 acétyl-9 fluorène

a) Essai de synthèse par les organo-lithiens - L'opération est faite à deux reprises dans les mêmes conditions que pour l'hydroxy-9 benzoyl-9 fluorène, avec 3,75 g (0,0165 mole) d'acide hydroxy-9 fluorène carboxylique-9, 0,96 g (0,123 mole) de lithium et 17,46 g (0,123 mole) d'iodure de méthyle. On récupère chaque fois l'acide inchangé.

b) Synthèse par hydrolyse de l'hydroxy-9 éthynyl-9 fluorène

Préparation de la fluorénone III.

Nous avons suivi la méthode de Huntress (94) qui consiste à faire réagir 450 g de bichromate de sodium dans un mélange de 600 cm³ d'acide acétique et 150 cm³ d'eau sur 150 g de fluorène dans 300 cm³ d'acide acétique. Après réaction le mélange résultant est versé dans l'eau glacée et la fluorénone brute, qui précipite, est essorée. Pour faciliter les opérations de lavage et de séchage nous avons préféré dissoudre la fluorénone en solution benzénique. On lave cette solution à l'eau jusqu'à neutralité, on sèche sur sulfate de sodium et on chasse le benzène. Le résidu est distillé sous 0,5 mm assez rapidement (de 135 à 155°) comme l'indique Huntress. Après recristallisation dans un mélange éther de pétrole-benzène, on obtient la fluorénone F. 83°5 avec un rendement en produit pur de 85 %.

Ethynyl-9 hydroxy-9 fluorène IV.

La méthode suivie est analogue à celle de Marvel (108). La condensation de l'acétylène avec la fluorénone est effectuée en présence de t-butyrate de potassium. Ce tertiobutyrate est préparé dans un ballon de 1 litre contenant 80 cm³ d'alcool t-butylque et dans lequel on ajoute par petits morceaux 8 g (0,3 mole) de potassium. Pour accélérer l'attaque du potassium on ajoute 70 g d'alcool et quand elle est terminée, on distille l'alcool en excès. On ajoute alors 150 cm³ d'éther anhydre. Le t-butyrate de potassium est incomplètement dissout. Par ailleurs on prépare un appareillage susceptible de fournir un débit régulier d'acétylène pur et sec (100). La solution étherée de tertiobutyrate de potassium est refroidie à -15° dans un mélange glace-sel et saturée d'acétylène.

On agite fortement en maintenant dans la solution un courant vif d'acétylène et on ajoute goutte à goutte par l'ampoule à brome une solution de 36 g (0,2 mole) de fluorénone dans 500 cm³ d'éther anhydre (la fluorénone est peu soluble dans l'éther). Le courant d'acétylène et la température de -15° sont maintenus pendant toute la durée de l'addition et plusieurs heures encore après (une dizaine environ). Au cours de la réaction la fluorénone est décolorée et la solution devient vert orangé.

On décompose à froid et avec précaution par une solution de chlorure d'ammonium saturée. La couche étherée est séparée, lavée à l'eau, à l'acide chlorhydrique dilué et à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et on évapore sous vide l'alcool tertiobutylique (Eb : 83°). Le résidu (F. brut : 97°) est dissout dans le benzène à chaud, traité à l'ébullition par de l'acticarbone S.A. 457 et recristallisé. On obtient le produit pur sous forme de cristaux durs et incolores F. 108°5. Le rendement est de 75 %.

Fréquence d'absorption de l'hydroxyle dans l'infrarouge 3585 cm⁻¹.

Fréquence d'absorption du radical = CH : 3505 cm⁻¹.

Analyse :	$C_{15}H_{10}O$	Calc. %	C 87,41	H 4,89	O 7,76
		Tr.	87,10	4,93	7,55

Ce produit dissout dans l'alcool et additionné de nitrate d'argent en solution ammoniacale provoque comme indiqué par Lavie (101) la formation d'un abondant précipité blanc. Cet acétylure d'argent fond à 158°.

Acétyl-9 hydroxy-9 fluorène (V).

Dans un ballon de 500 cm³ muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre, on place 0,5 g d'acide sulfurique, 1 cm³ d'eau et 25 cm³ de méthanol. On ajoute alors 0,5 g de sulfate mercurique et on élève la température à 55°. On ajoute goutte à goutte 5,5 g de l'alcool (IV) dissout dans 25 cm³ de méthanol. Après addition de la moitié de la solution méthanolique, on ajoute 0,5 g de sulfate mercurique au mélange réactionnel et encore 0,5 g à la fin de l'opération. On continue alors le chauffage et l'agitation pendant 2 heures. On filtre, on refroidit et on dilue avec 200 cm³ d'une solution saturée de chlorure de sodium. Après repos de quelques heures on essore et on obtient ainsi 5,68 g d'un produit F. 88°. On recristallise dans un mélange éther de pétrole-benzène. On obtient ainsi 4 g de produit pur fondant à 103°. Rendement : 72 %.

Analyse :	$C_{15}H_{12}O_2$	Calc. %	C 80,33	H 5,39	O 14,27
		Tr.	80,44	5,43	14,29

L'oxime de ce cétol est obtenue par la méthode à la pyridine F. 213° (benzène) rendement 84 %.

Analyse :	$C_{15}H_{13}NO_2$	N %	Calc. 5,85	Tr. 5,64
-----------	--------------------	-----	------------	----------

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1715 cm⁻¹.
Fréquence d'absorption de l'hydroxyle dans l'infrarouge : 3460 cm⁻¹.

Spectre d'absorption dans l'ultraviolet :

λ max (m μ)	228	235	272
log ϵ	4,39	4,35	4,16

Par simple recristallisation dans le méthanol, ce cétol se transforme en un produit qui se présente sous forme d'aiguilles blanches F. 131°5 et que nous pensons être l'éther méthylique correspondant; (litt.(102)E 131°-132).

Analyse :	$C_{16}H_{14}O_2$	Calc. %	C 80,64	H 5,92	O 13,43
		Tr.	80,65	5,83	13,60

Fréquence d'absorption du carbonyle dans l'infrarouge : 1721 cm⁻¹.

Spectre d'absorption ultraviolet :

λ max (m μ)	228	237	272
log ϵ	4,40	4,36	4,14

Remarquons que ce spectre est tout à fait identique à celui du cétol correspondant.

3) Essai de synthèse de l'hydroxy-9 propionyl-9 fluorène

A 11,2 g (0,05 mole) d'hydroxy-9 acétyl-9 fluorène dissouts dans la quantité suffisante de dihydropyranne (10 à 15 g) on ajoute 7 à 8 gouttes d'une solution d'éther saturée d'acide chlorhydrique ce qui provoque un fort dégagement de chaleur et une décoloration de la solution. Puis le mélange fonce peu à peu et s'épaissit. On laisse une nuit au repos, on ajoute de l'éther et on lave avec une solution de soude à 5 % puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium on chasse l'éther et on maintient le résidu à 100° sous vide pendant 2 heures pour chasser le dihydropyranne.

En faisant réagir l'iodure de méthyle (7,1 g) (0,05 mole) sur ce produit brut en présence de t-butylate de potassium (préparé à partir de 2 g (0,05 mole) de potassium et 75 cc d'alcool t-butylque) on ne peut caractériser dans les huiles résultantes que le produit de départ inchangé.

Nous avons alors essayé d'isoler intermédiairement le produit de condensation avec le dihydropyranne dans les mêmes conditions que Parham (110) mais nous avons seulement récupéré le produit de départ inchangé.

B - SYNTHÈSE DES GLYCOLS

1) Hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl phényl carbinol

Dans un ballon équipé d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome on prépare une solution étherée de bromure de phénylmagnésium à partir de 3,84 g (0,16 mole) de magnésium et 25,12 g (0,16 mole) de bromobenzène. On refroidit cette solution à 0° et on ajoute goutte à goutte par l'ampoule à brome une solution étherée de 4,48 g (0,02 mole) d'hydroxy-9 acétyl-9 fluorène, de façon à maintenir la température au-dessous de 5°. On décompose par une solution glacée de chlorure d'ammonium. On sépare la couche étherée. On extrait les eaux à l'éther et on joint cet éther au précédent. On lave à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium diluée, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium et on chasse l'éther. On soumet le résidu à un entraînement à la vapeur d'eau pour chasser le diphényle (pendant 1 heure environ, au bout de ce temps on risque d'entraîner le glycol). On extrait à l'éther, on sépare la couche aqueuse et on sèche sur sulfate de sodium. On chasse l'éther. Le résidu (5,8 g) fond entre 90 et 100°.

Le produit brut est complexe. Le glycol est souillé de composés que nous n'avons pas identifiés et qui rendent sa purification laborieuse. Après recristallisation dans un mélange éther-éther de pétrole jusqu'à point de fusion constant le glycol fond à 145;5-146°. Le rendement en produit pur n'est que de 25 %. Ce glycol s'altère rapidement.

Analyse	$C_{21}H_{18}O_2$	Calc. %	C 83,42	H 6,00	O 10,58
		Tr.	83,52	5,94	10,62

Fréquence d'absorption de l'hydroxyle dans l'infrarouge : 3565 cm^{-1} .

Par oxydation avec l'oxyde rouge de plomb on a obtenu de la fluorénone caractérisée par point de fusion du mélange avec un échantillon authentique.

2) Hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl éthyl carbinol

L'opération est faite comme dans le cas précédent en utilisant une quantité égale de céto1 et une quantité équivalente de bromure d'éthylmagnésium.

Le rendement en produit brut est de 61 %. La purification est ici aussi très laborieuse et on a pu séparer par recristallisation dans l'éther de pétrole 6 % seulement de glycol à l'état pur F. 108°.

Analyse :	$C_{17}H_{18}O_2$	Calc. %	C 80,28	H 7,13	O 12,58
		Tr.	80,12	7,09	12,82

La majorité du produit ne peut être purifiée. Malgré des recristallisations successives dans l'éther de pétrole, puis dans l'éther, puis dans l'alcool dilué, le point de fusion reste constant à 90-91°.

Son analyse donne des résultats voisins de celle correspondant au glycol pur :

Tr. %	C 79,88	H 6,73	O 13,44
-------	---------	--------	---------

Nous avons indiqué dans la partie théorique que ce produit F. 90-91° était sans doute souillé par la présence d'un peu de produit provenant de l'hydrogénation du cétole. En effet, lors de l'étude de la transposition pinacolique de ce glycol, on sépare par chromatographie sur colonne d'alumine un produit F. 120° dont l'analyse correspond à l'hydroxy-9 fluorényl-9 méthylcarbinol.

Analyse	$C_{19}H_{14}O_2$	Calc. %	C 79,62	H 6,24	O 14,4
		Tr.	79,16	6,25	14,45

L'hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl éthyl carbinol est oxydé par l'oxyde rouge de plomb en fluorénone caractérisée par point de fusion du mélange avec un échantillon authentique.

Fréquence d'absorption de l'hydroxyle dans l'infrarouge : 3560 cm^{-1} .

TRANSPOSITIONS

La transposition de ces glycols a été étudiée en présence d'acide sulfurique, de chlorure stannique et de chlorure d'aluminium en solution xylénique à -10° et à 0°, chaque fois dans les mêmes conditions que celles que nous avons indiquées pour l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol. La séparation des produits résultants a été faite quand cela a été possible par cristallisation fractionnée, mais le plus souvent nous avons procédé par chromatographie sur colonne d'alumine. A cause du caractère acide de Lewis de d'alumine nous avons vérifié que ce traitement laissait le glycol lui-même inchangé :

0,1 g d'hydroxy-9 fluorényl-9 diméthylcarbinol est dissout dans un mélange éther de pétrole-éther et adsorbé sur une colonne d'alumine préparée dans l'éther de pétrole. Les éluants éther de pétrole pur, éther de pétrole-benzène, benzène pur ne l'entraînent pas. Un mélange à parties égales de benzène et d'éther l'élue très lentement (0,01 g pour 100 cm^3 de solvant) mais il est convenablement élué dans l'éther pur et on le récupère ainsi inchangé, et quantitativement. Le mélange brut provenant des transpositions peut contenir du solvant résiduel (benzène ou xylène) les cétones fluoréniques ou phénanthréniques, des produits de décomposition, comme la fluorénone ou le phényl-9 fluorène, du glycol inchangé. Nous avons constaté que :

- l'éther de pétrole élue d'abord le solvant résiduel puis le phényl-9 fluorène,

- un mélange éther de pétrole-benzène élue successivement les cétones de transposition fluoréniques et phénanthréniques,

- le benzène élue la fluorénone,

- enfin l'éther élue le glycol qui n'a pas réagi.

Chaque portion obtenue dans les différents solvants est recristallisée jusqu'à point de fusion constant et son identité établie par point de fusion du mélange, avec un échantillon authentique (sauf indication contraire).

I - ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE -

1 et 2) - Hydroxy-9 fluorényl-9 diméthyl et diéthyl carbinols

Rappelons que l'on obtient 65 % de méthyl-9 acétyl fluorène et 90 % d'éthyl-9 propionyl fluorène ainsi que nous l'avons indiqué p. 38 et 39.

3) Hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl éthyl carbinol

0,5 g de glycol sont traités par 100 cm³ environ d'acide sulfurique à 0°. La dissolution est lente et difficile et demande 30 minutes environ.

Après traitement habituel on sépare d'abord dans le résidu un produit qui, après cristallisation dans le méthanol fond vers 150° et dont le spectre ultraviolet présente des maxima à 258 mμ et 248 mμ et que nous n'avons pu identifier. Après passage sur une colonne d'alumine, on obtient 0,27 g (60 %) d'un produit F. 85° dont le point de fusion du mélange avec de l'éthyl-9 acétyl-9 fluorène n'accuse aucune dépression.

4) Hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl phényl carbinol

L'étude est faite sur 0,2 g de glycol seulement. La dissolution est incomplète. On laisse au contact un quart d'heure en maintenant une agitation constante (agitateur magnétique). On sépare le produit insoluble qui se révèle incombustible. Le résidu provenant de l'extraction à l'éther de la solution sulfurique cristallise en fines aiguilles blanches qui fondent à 107-108°. Après recristallisation le spectre ultraviolet de ce produit est tout à fait identique à celui de la méthyl-10 phényl-10 dihydro-9,10 phénanthrone et le point de fusion de leur mélange n'accuse aucune dépression.

II - ACTION DU CHLORURE STANNIQUE

1) Hydroxy-9 fluorényl-9 diméthyl carbinol

Une solution de 2,4 g (0,01 mole) de glycol dans 80 cm³ de benzène, refroidie à 7° est versée sur une solution de 1,8 cm³ de chlorure stannique dans 40 cm³ de benzène également à 7°. On constate une légère élévation de température.

Les produits de la réaction sont séparés par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole. Le glycol non transformé (0,8 g correspondant à 35 %) se sépare d'abord puis, 0,97 g (45 %) de méthyl-9 acétyl-9 fluorène.

2) Hydroxy-9 fluorényl-9 diéthylcarbinol

L'étude est faite avec 1 g (0,0037 mole) de glycol dans 30 cm³ de benzène que l'on fait réagir sur 0,97 g (0,0037 mole) de chlorure stannique

dans 15 cm³ de benzène. La séparation des produits résultant est faite sur colonne d'alumine, on obtient ainsi 0,65 g d'un produit F. 62° qui n'est autre que l'éthyl-9 propionyl-9 fluorène. Rendement 70 %.

3) Hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl éthyl carbinol

L'étude est faite avec 0,85 g (0,0033 mole) de glycol mis en présence de 0,87 g de chlorure stannique(*).

Après décomposition du mélange réactionnel par l'eau un produit cristallise. On l'essore et on le recristallise dans l'éther de pétrole. On obtient ainsi un produit (0,07 g) F. 120° dont l'analyse semble correspondre au produit d'hydrogénation du cétol.

Analyse :	C ₁₅ H ₁₄ O ₂	Calc. %	C 79,62	H 6,24	O 14,14
		Tr.	79,16	6,25	14,15

Son spectre ultraviolet:

λ max en m μ (log ϵ): 230 (4,38) 238 (4,30) 279 (4,19) 3,10 (3,5)

est très comparable à celui de l'hydroxy-9 fluorényl-9 méthyléthylcarbinol :

λ max en m μ (log ϵ): 230 (4,35) 238 (4,26) 280 (4,08) 3,10 (3,40)

Les eaux sont extraites à l'éther suivant la méthode habituelle.

Dans le résidu on sépare par cristallisation 0,15 g du même produit F. 120°. L'huile restante est jointe à celle obtenue après la première séparation du cétol puis séparée en ses constituants sur une colonne d'alumine. On sépare ainsi suivant la méthode habituelle 0,35 g d'éthyl-9 acétyl-9 fluorène (60 %).

4) Hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl phényl carbinol

L'étude est faite sur 1 g de glycol suivant la méthode habituelle. Par cristallisation fractionnée nous n'avons pu séparer que 0,45 g (50 %) de phényl-9 acétyl-9 fluorène.

III - ACTION DU CHLORURE D'ALUMINIUM EN SOLUTION XYLENIQUE

1) Hydroxy-9 fluorényl-9 diméthyl carbinol

A - 10° - L'étude est faite avec une solution de 1 g (0,0041 mole) de glycol dans 150 cm³ de xylène réagissant sur une solution de 0,55 g (0,0041 mole) de chlorure d'aluminium dans 50 cm³ de xylène.

Par cristallisation du résidu réactionnel dans un mélange éther de pétrole-benzène on récupère 95 % du glycol inchangé.

A - 0° - L'étude est faite avec 2,4 g (0,001 mole) de glycol. La séparation est faite d'abord par cristallisation puis terminée sur colonne d'alu-

(*) Pour mesurer rapidement et assez exactement cette petite quantité de chlorure stannique, on mesure 3,8 cm³ (8,7 g) on dilue dans 46 cm³ de benzène refroidi et on prélève 5 cm³ de cette solution.

mine. On sépare ainsi 90 % de glycol inchangé, et 10 % de méthyl-9 acétyl-9 fluorène.

2) Hydroxy-9 fluorényl-9 diéthylcarbinol

A - 10° - L'étude est faite sur 1 g (0,0037 mole) de glycol. On sépare d'abord par recristallisation dans l'éther de pétrole 0,83 g de glycol inchangé. Le reste de la séparation est faite sur colonne d'alumine. On sépare ainsi après recristallisation dans l'éther de pétrole 0,02 g d'éthyl-9 propionyl-9 fluorène (rendement 2 %) des traces de fluorénone et 0,09 g du glycol inchangé (glycol total récupéré 90 %).

- à 0° - L'étude est faite avec 1 g (0,0037 mole) de glycol. La séparation est faite d'abord par cristallisation puis terminée sur colonne d'alumine. On sépare ainsi 80 % de glycol inchangé, 15 % de cétone et des traces de fluorénone.

3) Hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl éthyl carbinol

A - 10° - L'étude est faite avec 0,75 g de glycol. On obtient après séparation sur colonne d'alumine, des traces du produit déjà signalé dans les autres deshydratations dont le spectre U.V. présente un maximum à 248 et un autre à 258 m μ (dans le mélange éther de pétrole-benzène) et 0,6 g (80 %) de glycol inchangé.

A 0° - L'étude est faite avec la même quantité que précédemment. Par chromatographie on isole 0,04 g (6 %) d'éthyl-9 acétyl-9 fluorène, des traces du produit dont le spectre U.V. présente les deux maxima à 248 et 258 m μ et 0,5 g (70 %) de glycol inchangé.

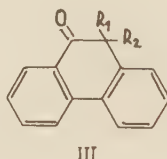
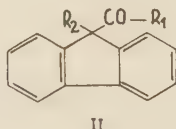
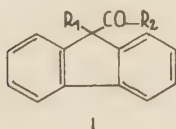
4) Hydroxy-9 fluorényl-9 méthyl phényl carbinol

à - 10° - L'étude est faite sur 1 g de glycol suivant la méthode habituelle. Le produit résultant après recristallisation permet de récupérer 90 % de glycol inchangé.

à 0° - L'étude est faite sur 0,5 g de glycol. On sépare les produits résultant d'abord par cristallisation, puis par chromatographie sur colonne d'alumine et on isole ainsi : 0,33 g (66 %) de glycol inchangé puis 0,05 (12 %) de phényl-9 fluorène et enfin des traces de fluorène.

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail nous avons étudié les transpositions acido-catalysées de fluorényl-9 phényl et alcoyl cétones de formule générale I



dans laquelle R_1 et R_2 peuvent être des radicaux méthyle, éthyle, isopropyle ou phényle.

D'après les résultats de Cauquil et Rouzard (6 et 7) ces transpositions pouvaient soit se faire par double migration des radicaux R_1 et R_2 , soit s'accompagner d'un élargissement du cycle pentagonal du fluorène. Elles peuvent donc conduire aux cétones fluoréniques II ou phénanthréniques III.

Nous avons exposé dans le premier chapitre la préparation de ces cétones.

Les phényl-9 fluorényl-9 phényl ou alcoyl cétones ont été préparées par action du chlorure d'acide convenable sur le fluorényl-9 potassium, lui-même obtenu à partir du triphénylméthane.

Les alcoyl-9 benzoyl-9 fluorènes ont été préparés par alcoylation du benzoyl-9 fluorène en présence d'éthanolate de sodium. Les résultats de cette deuxième série de synthèses sont analogues à ceux obtenus par Bavin (31) qui, peu après nous, a été amené aussi à préparer ces cétones. Cependant, en ce qui concerne l'alcoylation par le bromure d'isopropyle nous avons pu démontrer que le produit obtenu par Bavin n'était pas la cétone correspondante mais l'isopropylbenzylidènefluorène. A côté de ce composé dû à une O-alcoylation nous avons obtenu le produit de C-alcoylation normal : l'isopropyl-9 benzoyl-9 fluorène dont nous avons déterminé la structure sans ambiguïté possible.

Les alcoyl-9 fluorényl-9 alcoyl cétones ont été préparées suivant les méthodes indiquées dans la littérature sauf la méthyl-9 fluorényl-9 éthyl cétone qui n'était pas connue et qu'après plusieurs échecs, nous avons pu

synthétiser par action du bromure d'éthylmagnésium sur le chlorure de l'acide méthyl-9 fluorène carboxylique-9.

Le deuxième chapitre de notre travail a été consacré au problème de l'identification des produits de transpositions des cétones fluoréniques que nous venions de préparer. Nous avons donc d'abord synthétisé un certain nombre des cétones phénanthréniques correspondantes d'après les méthodes indiquées dans la littérature.

Nous avons constaté que les spectres des cétones phénanthréniques étaient identiques entre eux et très comparables à celui de l'acétophénone tandis que les spectres des cétones fluoréniques étaient tous analogues à celui du fluorène. En effet l'examen des conformations possibles pour les benzoyl-9 fluorènes a montré que le noyau phényle et le groupement carbonyle ne peuvent être coplanaires. Il est donc normal que ces cétones présentent aussi un spectre ultraviolet semblable à celui du fluorène. Nous avons pu ainsi caractériser les cétones de transposition que nous n'avions pas synthétisées directement par l'examen de leurs spectres ultraviolets.

Nous avons étudié dans le chapitre III la transposition des cétones fluoréniques par le chlorure d'aluminium en solution xylénique. Nous n'avons jamais observé la double migration des radicaux R_1 et R_2 théoriquement possible.

Dans chaque cas, quand elle se transpose, la cétone fluorénique conduit à la cétone phénanthrénique correspondante. Les phényl-9 fluorényl-9 cétones se transposent beaucoup plus facilement et avec un meilleur rendement que les alcoyl-9 fluorényl-9 cétones. Ces résultats ont été justifiés sur la base de considérations électroniques, et de l'influence de la tension interne du noyau pentagonal du fluorène lorsqu'il peut se former un carbocation en α du C_9 .

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons étudié l'influence du choix de l'agent acide sur la transposition pinacolique des hydroxy-9 fluorényl-9 carbinols qui peuvent conduire aux cétones fluoréniques ou à leurs isomères phénanthréniques envisagés dans la première partie de notre travail.

Nous avons d'abord repris dans un premier chapitre l'étude de la transposition pinacolique de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphénylcarbinol. Nous avons montré que le choix de l'acide était déterminant sur le sens de la transposition, mais que l'on ne pouvait pas expliquer, contrairement à l'hypothèse de Bergmann, la diversité des résultats obtenus par la possibilité de transposition d'une cétone en l'autre. En effet le phényl-9 benzoyl-9 fluorène qui peut, comme nous l'avons montré dans la première partie de notre travail, se transposer en diphényl-10,10 phénanthrone n'est en général pas isomérisé dans les conditions où le glycol conduit à cette dernière cétone. Tout se passe donc comme si l'agent acide arrachait, suivant sa nature, l'un ou l'autre des hydroxyles. La formation préférentielle de la diphényl-10,10 dihydro-9,10 phénanthrone correspond, comme on pouvait s'y attendre, à l'arrachement de l'hydroxyle apparemment le plus labile. Le comportement du chlorure d'acétyle qui conduit au contraire en majeure partie au phényl-9 benzoyl-9 fluorène a été rapproché de cas identiques signalés dans la littérature (8).

Nous avons cherché à savoir dans le dernier chapitre de notre travail si l'influence du choix de l'acide serait aussi importante pour les glycols fluoréniques mono- ou dialcoylés que pour l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphényl-

carbinol. Dans ce but nous avons synthétisé les hydroxy-9 fluorényl-9 diméthyl, diéthyl, méthyl éthyl, méthyl phényl carbinols. Parmi ces glycols seuls les deux derniers n'étaient pas connus et nous les avons synthétisés par action de l'organomagnésien convenable sur l'hydroxy-9 acétyl-9 fluorène.

Nous avons constaté que les glycols dialcoylés conduisaient à la cétone fluorénique et sont insensibles à l'agent acide utilisé. L'étude des glycols monoalcoylés a été rendu pénible par leur manque de stabilité. Elle a montré cependant que ces glycols sont particulièrement sensibles à la nature de l'agent déshydratant qui les transpose en proportions variables en cétones fluoréniques ou phénanthréniques isomères.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - M.A. FAVORSKY et A. TCHILINGATEN - C.R. Acad. Sci. - 1926 182 221.
- (2) - S. BARTON, F. MORTON, C.R. PORTER - Nature 1952 169 373.
- (3) - H.D. ZOOK et S.C. PAVIACK - J. amer. chem. Soc. 1955 77 2501.
- (4) - M. STILES et R.P. MAYER - Chem and Ind. 1957 1357.
- (5) - R.P. MAYER - Dissert. Abstr. 1959 19 3133.
- (6) - G. CAUQUIL, J. ROUZAUD - Bull. Soc. chim. 1953 795.
- (7) - G. CAUQUIL, J. ROUZAUD - C.R.Acad. Sci. 1953 237 1720-2.
- (8) - J. ROUZAUD - Thèse Doctorat es-sciences physiques Montpellier 1960.
- (9) - E. BERGMANN, W.S. SCHUCHARDT - Ann. Chem. 1931 487 225.
- (10) - G.W. WHELAND - "Advanced Organic Chemistry" 3 Edition. New York John Wiley et Sons. Inc. London 1960. Chap. XII p.536 à 621.
- (11) - G.W. WHELAND - "Resonance in Organic Chemistry" John Wiley et Sons Inc. New-York Chapman et Hall, Limited, London. Chap. VII p. 340 à 367.
- (12) - KLINGER LONNES - Ber. 1896 29 2152.
- (13) - SCHLENK et BERGMANN - Ann. Chem. 1928 463 98-227.
- (14) - KLIEGL - Ber. 1929 62 1332.
- (15) - W.E. BACHMANN et H.R. STERNBERGER - J. amer. chem. Soc. 1933 55 3819.
- (16) - HANRIOT St PIERRE - Bull. Soc. chim. 1889 (3) 1 779.
- (17) - A. WERNER et A. GROB - Ber. 1904 37 2898.
- (18) - G.W.H. SCHERF et R.K. BROWN-Canad. J. Chem.1960 38 2450.
- (19) - A. WERNER - Ber. 1906 39 1287.
- (20) - W. WISLICENUS - Ber. 1915 48 1320.
- (21) - J.G. BURR - J. amer. chem. Soc. 1952 74 1717.
- (22) - W. SCHLENK, E. BERGMANN - Ber. 1929 62 745.
- (23) - P. PFEIFFER et E. LUBBE - Ber. 1930 63B 762.
- (24) - A. KLIEGL, F. WENG et G. WIEST - Ber. 1930 63B 1262-70.

- (25) - E.D. BERGMANN, A. HELLER et H. WEILER, FEILCHEN FELD - Bull. Soc. Chim. 1959 634.
- (26) - E.J. GREENHOW, E.N. WHITE et D.Mc. NEIL - J. chem. Soc. 1951 2848.
- (27) - G.W.H. SCHERF et R.K. BROWN - Canad. J. Chem. 1960 38 697.
- (28) - E.J. GREENHOW, D. Mc. NEIL et E.N. WHITE - J. chem. Soc. 1952 989.
- (29) - G. CAUQUIL, J. ROUZAUD, J. BOYER - Bull. Soc. chim. 1958, 1319.
- (30) - J. ROUZAUD, G. CAUQUIL, J. BOYER - C.R. Acad. Sci. 1959 249 1523.
- (31) - P.M.G. BAVIN - Canad. J. Chem. 1959 37 2023.
- (32) - D.M.W. ANDERSON, NEIL CAMPBELL, J.T. GRAIG, D.A. CROMBIE J. chem. Soc. 1960 781.
- (33) - G.W.H. SCHERF et R.K. BROWN - Canad. J. Chem. 1961 39 (2) 1613.
- (34) - G. WASH, B. SHIVE, H.L. LOCHTE - J. amer. chem. Soc. 1941 63 2975.
- (35) - W.G. STOLL, C.S. MOREL - Helv. Chim. Acta. 1951 34 1937.
- (36) - H.E. ZAUGG, M. FREIFELDER, B.W. HORROM - J. org. Chem. 1950 15 1197.
- (37) - J.C. SHEEHAN et C.E. MUMAW - J. amer. chem. Soc. 1950 72 2127.
- (38) - W.E. DOERING, S.J. RHOAD - J. amer. chem. Soc. 1951 73 3082.
- (39) - G.D. HURD, K. WILKINSON - J. amer. chem. Soc. 1948 70 738.
- (40) - N. SPERBER, R. FRICANO, D. PAPA - J. amer. chem. Soc. 1950 72 3069.
- (41) - L.J. BELLAMY - "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules" Methuen London 1958.
- (42) - R. NORMAN JONES - J. amer. chem. Soc. 1945 67 2130.
- (43) - E.J. GREENHOW, E.N. WHITE, D.M. NEIL - J. chem. Soc. 1953 3099.
- (44) - F.D. MILLER, E.C. WAGNER - J. org. chem. 1951 16 279.
- (45) - W.G. BROWN, B.A. BLUESTEIN - J. amer. chem. Soc. 1943 65 1082.
- (46) - R.L. BURWELL - Chem. Rev. 1954 54 654.
- (47) - H. MEERWEIN - Ann. Chem. 1913 396 200-263.
- (48) - H.F. MILLER, G.B. BACHMAN - J. amer. chem. Soc. 1935 57 766.
- (49) - I. VON et E.C. WAGNER - J. org. Chem. 1944 9 163.
- (50) - J.A. KING, R.I. MELTZER, J. DOCZI - J. amer. chem. Soc. 1955 77 2218.
- (51) - J.D. DICKINSON et C. EABORN - J. chem. Soc. 1959 2337.
- (52) - F.A.L. ANET et P.M.G. BAVIN - Canad. J. Chem. 1956 34 991.
- (53) - N.C. COOK et W.C. PERCIVAL - J. amer. chem. Soc. 1949 71 4141.

- (54) - ACREE - J. amer. chem. Soc. 1905 33 183 Bull. Soc. Chim. 1905 34 (3) 1383.
- (55) - ZINCKE TROPP - Ann. Chem. 1908 362 249.
- (56) - R. WENDLAND et J. LALONDE - Organic Synthèse 1954 34 76.
- (57) - GRIEGEE et Coll. - Ann. Chem. 1956 599 81.
- (58) - R.L. SHRINER et L. GEIPEL - J. amer. chem. Soc. 1957 79 227.
- (59) - A.E. GILLAM et E.S. STERN - "An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry" 2^e Edition 1957 London Edward Arnold (Publishers) LTD.
- (60) - W.E. BACHMANN et H. BARTON - J. org. Chem. 1938 3 300.
- (61) - J. CAST, T.S. STEVENS et J. HOLMES - J. chem. Soc. 1960, 3521.
- (62) - H.D. ZOOK - J. amer. chem. Soc. 1957 79 4436.
- (63) - F.A.L. ANET et P.M.G. BAVIN - Canad. J. Chem. 1956 34 1756.
- (64) - GRAEBE LIEBERMANN - Ann. Chem. 1871 160 121-130.
- (65) - A. FRY, W.L. CARRICK, C.T. ADAMS - J. amer. chem. Soc. 1958 80 4743.
- (66) - T.S. ROTHROCK et A. FRY - J. amer. chem. Soc. 1958 80 4349.
- (67) - LEDERER - "Chromatographie en chimie Organique et Biologique" Vol. I Masson et Cie Editeurs 1959.
- (68) - C.T. DAVIS et A. FRY - Chem. and Ind. 1960 227.
- (69) - S. BARTON et C.R. PORTER - J. chem. Soc. 1956 2483.
- (70) - T. E. ZALESSKAYA - Zh. obshch. Khim. 1948 18 1168-71. Chem. Abstr. 1949 43 1754a.
- (71) - A. FRY, M. EBERHARDT et I. OOKUNI - J. org. Chem. 1960 25 1252.
- (72) - G. CAUQUIL et J. ROUZAUD - C.R. Acad. Sci. 1952 234 442-4.
- (73) - P.M.G. BAVIN - Canad. J. Chem. 1960 38 a) 911 b) 1099.
- (74) - W.E. BACHMANN - J. amer. chem. Soc. 1933 55 3837.
- (75) - W.G. BROWN et B. BLUESTEIN - J. amer. chem. Soc. 1940 62 3256.
- (76) - F.A.L. ANET et P.M.G. BAVIN - Canad. J. Chem. 1958 36 763.
- (77) - G. WITTIG, P. DAVIS et C. KOENIG - Ber. 1951 84 631.
- (78) - C.L. ARCUS et M.M. COOMBS - J. chem. Soc. 1954 4319.
- (79) - Z.N. PARNES, S.V. VITT et D.N. KURSANOV - Zh. obshch. Khim. 1958 28 410.
- (80) - H.C. BROWN - J. amer. chem. Soc. 1938 60 1325.
- (81) - R.A. FRIEDEL et M. ORCHIN - "Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds" John Wiley et Sons Inc. New-York, 1951.
- (82) - G.H. BEAVEN, D.M. HALL, M.S. LESSLIE et E.E. TURNER - J. chem. Soc. 1952. 854.
- (83) - E.A. BRAUDE et W.F. FORBES - J. chem. Soc. 1955 3779.

- (84) - H. SUZUKI - Bull. chem. Soc. Jap. 1954 27 600.
- (85) - BURNS - Nature 1954 173 635.
- (86) - "Tables of Interatomic Distances and Configuration in molecules and Ions", London "The chemical Society Burlington House. W.I. 1958.
- (87) - BEAVEN - J. chem. Soc. 1954 131.
- (88) - D.M. HALL, E.E. TURNER - J. chem. Soc. 1955 1242.
- (89) - C.EABORN, R.C. GOLES WORTHY et M.N. LILLY - J. chem. Soc. 1961 3052.
- (90) - H. LUND et J. BJERRUM - Ber. 1931 64B 210-3 Chem. Abstr. 1931 25 3310.
- (91) - VOGEL - "Practical Organic Chemistry" Longmans Green et Co 1948 p. 139.
- (92) - GRIEGEE et Collaborateurs - Ann. Chem. 1956 599 81.
- (93) - W.E. BACHMANN ET H.R. STERNBERGER - J. amer. chem. Soc. 1933 55 3819.
- (94) - E.H HUNTRESS, E.B. HERSHBERG et I.S. CLIFF - J. amer. chem. Soc. 1931 53 2721.
- (95) - C.S. MARVEL, R. MOZINGO et E.C. KIRKPATRICK - J. amer. chem. Soc. 1939 61 2006.
- (96) - J. MATHIEU et A. ALLAIS - "Cahiers de synthèse organique" Masson et Cie Editeurs Vol. VI a) p. 89 à 107 ; b) p. 134.
- (97) - D.J. CRAM - Organic Chemistry Mc Graw-Hill. Book Company Inc. New-York Toronto London 1959 p. 462-465.
- (98) - J.L. GREENE et D. ZOOK - J. amer. chem. Soc. 1958 80 3629.
- (99) - C.J. COLLINS - Quarterly Reviews 1960 14 357 à 377.
- (100) - G. VAVON, R. DULOU et N. LOZAC'H - "Manipulations de Chimie Organique" Masson et Cie 1946.
- (101) - D. LAVIE et E.D. BERGMANN - J. org. Chem. 1953 18 375.
- (102) - G.F. HENNION et B. RAYMOND, FLECK - J. amer. chem. Soc. 1955 77 3253.
- (103) - J.D. BILLIMORIA et N.F. MACLAGAN - J. chem. Soc. 1951 3067.
- (104) - J.D. DICKINSON et C. EABORN - J. chem. Soc. 1959 2338.
- (105) - Elsevier's "Encyclopedia of Organic Chemistry" 1946 XIII p. 69.
- (106) - ADAMS - "Organic Reactions" 3^é Edition J. Wiley New York 1960 vol. VI p.353.
- (107) - C.L. STEVENS, J.J. YOUNG - J. amer. chem. Soc. 1954 76 718.
- (108) - C. S. MARVEL, R. MOZINGO et E. C. KIRKPATRICK
J. amer. chem. Soc. 1939 61 2006.
- (109) - FELKIN - Bull. Soc. chim. 1955 785.
- (110) - W. PARHAM et E.L. ANDERSON - J. amer. chem. Soc. 1948 70 4187.

- (111) - W. WISLICENUS et W. MOCKER - Ber. 1913 46 2772.
- (112) - THIELE WANSCHIEDT - Ann. Chem. 1910 376 278.
- (113) - A.W. JOHNSON et R.B. LACOUNT - Tetrahedron. 1960 9 137.
- (114) - G.F. HENNION et B. RAYMOND, FLECK - J. amer. chem. Soc. 1955 77 3253.
- (115) - SEYMOUR, L. SHAPIRO, H. SOLOWAY et L. FREEDMAN - J. amer. chem. Soc. 1955 77 4874.
- (116) - WAGNER et ZOOK - "Synthetic Organic Chemistry" 3^e édition New York John Wiley et Sons, Inc. London Chapman et Hall Limited 1961 p. 339.
- (117) - J.H. CONIA - Bull. Soc. chim. 1950 534.
- (118) - H. MEERWEIN - Ann. Chem. 1919 419 157.
- (119) - B. NYBERG - Ber. 1922 55 1960.
- (120) - C.L. STEVENS et S.J. DYKSTRA - J. amer. chem. Soc. 1954 76 4402.
- (121) - T.E. ZALESSKAYA - Zh. obshch. Khim. 1960 30 2166.
- (122) - J. MATHIEU et A. ALLAIS - "Principes de Synthèse Organique" Masson et Cie Editeurs. Paris 1957.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9
PREMIERE PARTIE	
Transposition des fluorényl-9 cétones	
CHAPITRE I - Synthèse des cétones fluoréniques	13
Partie expérimentale	32
CHAPITRE II - Synthèse et identifications de phénanthrones gem-disubstituées	45
Partie expérimentale	54
CHAPITRE III - Transposition des cétones fluoréniques	59
Partie expérimentale	71
DEUXIEME PARTIE	
Transposition pinacolique d'hydroxy-9 fluorényl-9 carbinols	
CHAPITRE I - Comparaison entre les comportements de l'hydroxy-9 fluorényl-9 diphenyl carbinol et du phényl-9 benzoyl-9 fluorène vis à vis des acides de Lewis	79
Partie expérimentale	84
CHAPITRE II - Influence du catalyseur acide sur la transposition pinacolique d'hydroxy-9 fluorényl-9 alcoyl carbinols	89
Partie expérimentale	95
CONCLUSIONS	106
BIBLIOGRAPHIE	109

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé
Montpellier le 18 avril 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences
B. CHARLES

Vu
et permis d'imprimer
Montpellier le 19 avril 1962
Le Recteur de l'Académie
de Montpellier

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n°139 — 1962

